

UNTERSUCHUNGEN
ÜBER DAS VERHALTEN VON ORGANO- UND
PERFLUORORGANO-SULFONYLHALOGENIDEN
GEGENÜBER LEWIS-SÄUREN, LEWIS-BASEN
UND NEUTRALEN METALLCARBONYLEN

von

HELMUT WEBER
aus Lichtenfels

1960

Digitized by the Internet Archive
in 2026

**UNTERSUCHUNGEN
ÜBER DAS VERHALTEN VON ORGANO- UND
PERFLUORORGANO-SULFONYLHALOGENIDEN
GEGENÜBER LEWIS-SÄUREN, LEWIS-BASEN
UND NEUTRALEN METALLCARBONYLEN**

**Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg**

**zur
Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt von
HELMUT WEBER
aus Lichtenfels**

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 14. Mai 1968

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Haupt

1. Berichterstatter: Privatdozent Dr. E. Lindner

2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. W. Jaenicke

Ich salutiere den gelehrten Herrn!

Ihr habt mich weidlich schwitzen machen.

(Goethe, Faust)

Meiner lieben Mutter

und meiner lieben Frau

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Privatdozent Dr. Ekkehard Lindner
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Privatdozent Dr. Ekkehard Lindner,
bin ich für die vielen wertvollen Anregungen
sowie für die Diskussion der IR- und UV-Spektren
und vor allem für das mir stets entgegengebrachte
Vertrauen zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Herrn Professor Dr. Helmut Behrens danke ich
herzlichst für die finanzielle Förderung
sowie für das mir stets gewährte Wohlwollen.

Inhaltsverzeichnis

<u>Allgemeiner Teil</u>	Seite
Einleitung.....	1
I. Das Verhalten von Organosulfonylhalogeniden gegenüber Lewis-Säuren	2
1. Umsetzungen von p-Toluolsulfonylhalogeniden mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ und $\text{Ag}[\text{BF}_4]$	2
2. Umsetzungen von p-Dimethylamino-benzol-sulfonylchlorid mit verschiedenen Lewis-Säuren	4
II. Das Verhalten von Sulfonylchloriden gegenüber Lewis-Basen	7
1. Umsetzung von p-Toluol- und Trifluormethansulfonylchlorid mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$	8
2. Darstellung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Re}(\text{CO})_5$ und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	10
III. Das Verhalten von Sulfonsäureanhydriden gegenüber verschiedenen Lewis-Basen	11
1. Umsetzungen von p-Toluolsulfonsäureanhydrid mit verschiedenen Lewis-Basen	11
2. Umsetzungen von $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ und $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ mit verschiedenen Lewis-Basen	15
IV. Das Verhalten von perfluorierten Sulfonylchloriden gegenüber neutralen Metallcarbonylen	16
1. Umsetzungen von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ und FSO_2Cl mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$	17

2. Umsetzungen von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ mit den neutralen Metallcarbonylen des Typs $\text{M}(\text{CO})_6$ (M=V, Cr, Mo, W)	22
3. Umsetzungen von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ mit den zweikernigen Metallcarbonylen $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	24
V. IR-Spektren und Bindungsfragen	26
VI. Elektronenspektren	40
1. Elektronenspektren der Verbindungen $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl} \cdot 2\text{THF}$ und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl} \cdot 2\text{THF}$...	40
2. Elektronenspektren von Derivaten der p-Dimethylamino-benzolsulfonsäure	41

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen

1. Arbeitsmethodik	44
2. Darstellung der Ausgangsmaterialien ...	46
3. Bemerkungen zu den Analysen	47
4. Bemerkungen zu den Messungen	48
I. Das Verhalten von Organosulfonylhalogeniden gegenüber Lewis-Säuren	49
1. Reaktionen von p-Toluolsulfonylhalogeniden mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ und $\text{Ag}[\text{BF}_4]$	49
a) Umsetzung von $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Br}$ mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$	49
b) Umsetzung von $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$	49
c) Darstellung von $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{F}$	50

2. Umsetzung von p-Dimethylamino-benzol-	
sulfonylchlorid mit $\text{Ag}[\text{MF}_6]$ ($\text{M}=\text{Sb}, \text{As}, \text{P}$)...	50
a) Darstellung von $[\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]$	
$[\text{SbF}_6]$	50
b) Darstellung von $[\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]$	
$[\text{AsF}_6]$	51
c) Darstellung von $[\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]$	
$[\text{PF}_6]$	51
d) Darstellung von $\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{F}$	52
II. Das Verhalten von Sulfonylchloriden gegen-	
über verschiedenen Lewis-Basen	52
1. Darstellung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$	52
2. Umsetzung von FSO_2Cl mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$	53
3. Darstellung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Re}(\text{CO})_5$	53
4. Darstellung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	54
III. Das Verhalten von p-Toluolsulfonsäureanhydrid	
gegenüber verschiedenen Lewis-Basen	54
1. Darstellung von $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$	55
2. Darstellung von $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	55
3. Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{p-SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	55
IV. Das Verhalten von perfluorierten Sulfonyl-	
chloriden gegenüber neutralen Metallcarbo-	
nylen	56
1. Umsetzungen von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ und FSO_2Cl mit	
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$	56
a) Darstellung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl}\cdot 2\text{THF}$	56
b) Darstellung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}$	57

c) Darstellung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl}$	57
d) Darstellung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{MgCl} \cdot 2\text{THF}$	58
e) Darstellung von $\text{FeCl} \cdot 2\text{THF}$	59
f) Darstellung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl} \cdot 2\text{THF}$	59
g) Darstellung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl}$	59
2. Umsetzungen von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ mit den neu- tralen Metallcarbonylen $\text{V}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$	60
a) Darstellung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{VCl}$	60
b) Darstellung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CrCl}$	61
c) Darstellung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{MoCl}$	61
d) Darstellung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{WCl}$	61
e) Darstellung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{W}(\text{CO})_4\text{Cl}$	62
3. Umsetzungen von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ mit den neutra- len zweikernigen Metallcarbonylen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	62
a) Darstellung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CoCl} \cdot 2\text{THF}$	62
<u>Zusammenfassung</u>	63

ALLGEMEINER TEIL

Umsetzungen organischer Säurehalogenide und Säureanhydride mit Lewis-Basen, besonders Carbonylmetallaten, die zu kovalenten "Organometallcarbonylen" führen, sind in den letzten Jahren von fast allen Übergangsmetallen mit Ausnahme der 6. Nebengruppe bekannt geworden ¹⁾. Die im allgemeinen viel größere Beständigkeit der perfluorierten im Vergleich zu den reinen Acyl-Derivaten läßt sich auf die hohe Elektronegativität der Perfluoralkylreste zurückführen, die die Metalle weitgehend von ihrer negativen Aufladung entlastet ²⁾. Außerdem ist es vor einigen Jahren gelungen Acylium-Kationen durch die Anionen $[\text{SbF}_6]^-$, $[\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{PF}_6]^-$ zu stabilisieren, denen die starken Lewis-Säuren SbF_5 , AsF_5 und PF_5 zu Grunde liegen ³⁾. Der ionogene Bau dieser Komplexe ergibt sich experimentell aus Leitfähigkeitsmessungen und IR-spektroskopischen Untersuchungen. Erwartungsgemäß sind die perfluorierten Acylium-Kationen, verglichen mit den nicht fluorierten Vertretern, wesentlich instabiler und daher nur noch bei tiefen Temperaturen zugänglich ⁴⁾.

Bisher unbekannt waren indessen Verbindungen, in denen

1) z.B. W.Beck, W.Hieber u. H.Tengler, Chem.Ber. 94, 862 (1961) und die dort zit. Lit.

2) W.Hieber, W.Beck u. E.Lindner, Z.Naturforschg. 16b, 229 (1961).

3) G.A.Olah, S.J.Kuhn, W.S.Tolgyesi u. E.B.Baker, J.Amer.chem.Soc. 84, 2733 (1962).

4) E.Lindner u. H.Kranz, Chem.Ber. 99, 3800 (1966).

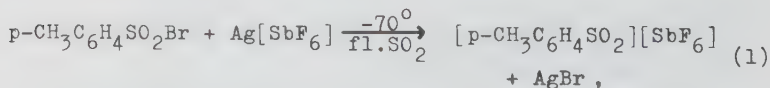
das Metallatom über eine SO_2 -Brücke an den organischen Rest gebunden ist. Auch Sulfonylium-Kationen der Zusammensetzung $[\text{R-SO}_2]^+$ (R=organischer Rest) sind bisher in der Literatur nicht beschrieben. Die vorliegende Arbeit befaßt sich nun mit den Darstellungsmöglichkeiten dieser beiden neuen Verbindungstypen.

I. Das Verhalten von Organo-sulfonylhalogeniden gegenüber Lewis-Säuren.

Klages und Mitarbeiter ^{5,6)} haben gezeigt, daß das durch Einwirkung von p-Toluolsulfonylbromid auf $\text{Ag}[\text{ClO}_4]$ in Nitromethan oder flüssigem SO_2 entstehende p-Toluolsulfonylium-perchlorat ⁶⁾ nur in Lösung unterhalb -25° beständig ist. Diese Versuche wurden unter anderen Aspekten erneut aufgenommen, weil es sich erwiesen hat, daß $[\text{SbF}_6]^-$ -Ionen die Fähigkeit besitzen, sogar perfluorierte Acylium-Kationen bei tiefen Temperaturen zu stabilisieren ⁴⁾.

1. Umsetzungen von p-Toluolsulfonylhalogeniden mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ und $\text{Ag}[\text{BF}_4]$.

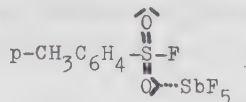
Läßt man auf $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Br}$ in flüssigem SO_2 bei -70° $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ einwirken, so wird zwar, gemäß



5) F.Klages u. K.Hoheisel, Chem. Ber. 96, 2057 (1963).

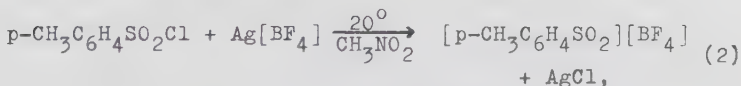
6) F.Klages u. F.E.Malecki, Liebigs Ann. Chem. 691, 15 (1966).

quantitativ AgBr abgeschieden, das erwartete p-Toluol-sulfonylium-hexafluoroantimonat(V) kann jedoch wie der analoge Perchlorat-Komplex nach dem Abziehen des Lösungsmittels nicht isoliert werden, da es offensichtlich nur in Lösung unterhalb -70° beständig ist. Selbst der erwartete Donor-Acceptor-Komplex

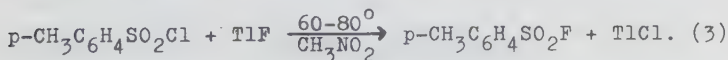


erweist sich als instabil. Analyse und IR-Spektrum ergeben, daß bei Raumtemperatur lediglich $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{F}$ und SbF_5 nebeneinander vorliegen.

Die gleichen Beobachtungen konnten im übrigen auch bei der Umsetzung von $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ bei 20° in Nitromethan gemacht werden,



die zunächst zu einem lockeren Addukt von BF_3 an $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{F}$ führt, das bereits beim Überleiten von trockenem Stickstoff BF_3 abgibt. Das zurückbleibende Produkt erweist sich auf Grund der Elementaranalyse und des IR-Spektrums als reines p-Toluolsulfonylfluorid (Smp. 43°), das auf einem neuen Wege auch aus $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ und TlF in CH_3NO_2 dargestellt werden kann.



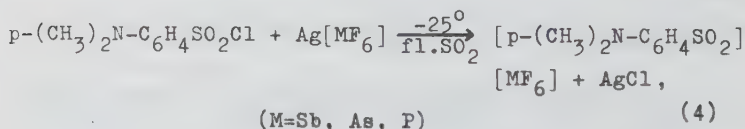
Somit ergibt sich, daß p-Toluolsulfonylium-Kationen selbst durch starke Lewis-Säuren, wie SbF_5 , nicht stabilisiert werden können. Der Grund für ihre Instabilität liegt darin, daß der Schwefel seine positive Ladung weder gleichzeitig auf das ganze System übertragen, noch seine Elektronenlücke auffüllen kann. Eine mögliche Stabilisierung durch Hyperkonjugation, gemäß den folgenden Grenzformeln,



kommt nach den diskutierten Ergebnissen also nicht in Frage.

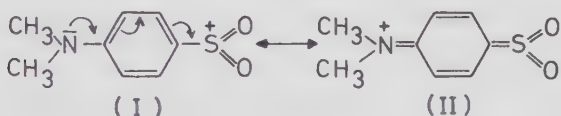
2. Umsetzungen von p-Dimethylamino-benzolsulfonylchlorid mit verschiedenen Lewis-Säuren.

Stabile Sulfonylium-Kationen müßten jedoch, nach den vorstehenden Untersuchungen, von Sulfonylhalogeniden zu erwarten sein, die in para bzw. ortho-Stellung zur Sulfonylgruppe einen als Elektronendonator fungierenden Substituenten besitzen. Tatsächlich erhält man bei der Umsetzung von p-Dimethylamino-benzolsulfonylchlorid ⁷⁾ mit $\text{Ag}[\text{MF}_6]$ ($\text{M}=\text{Sb}, \text{As}, \text{P}$) gemäß,



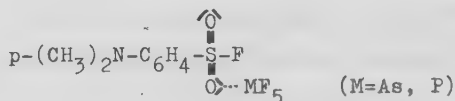
7) Houben-Weyl, Meth. der org. Chemie, Band 9, 570.

auch bei Raumtemperatur z.Tl. noch ziemlich stabile Sulfonylium-Verbindungen. Ihre, im Vergleich zu den p-Toluolsulfonylium-Kationen viel größere Beständigkeit, läßt sich auf die Teilnahme des freien Elektronenpaares am Stickstoff an der Mesomerie des Benzolkernes zurückführen. Dadurch hat der Schwefel die Möglichkeit seine positive Ladung dem Stickstoff zu übertragen, womit die chinoide Grenzform (II) begünstigt wird.

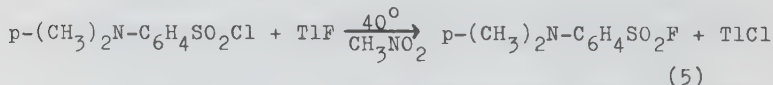


Aus dieser Ladungsverschiebung resultiert ein konjugiertes System, das eine Farbvertiefung der Komplexe bedingen sollte. Speziell bei dem bis etwa 30° stabilen, aber äußerst hygroskopischen p-Dimethylamino-benzolsulfonylium-hexafluoroantimonat(V) tritt dieser Effekt tatsächlich auf, da es im Vergleich zum zitronengelben p-Dimethylamino-benzolsulfonylchlorid tieforange gefärbt ist. Der salzartige Bau des $[\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2][\text{SbF}_6]$ geht insbesondere auch aus Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan und IR-spektroskopischen Daten hervor. (siehe auch IR-Teil dieser Arbeit). Die im Gegensatz zum Antimon-Komplex viel temperaturempfindlicheren, ebenfalls hygroskopischen und wesentlich heller gefärbten analogen Arsen- und Phosphor-Verbindungen, $[\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2][\text{AsF}_6]$ bzw. $[\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2][\text{PF}_6]$,

lassen sich wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit IR-spektroskopisch nicht mehr genau charakterisieren. Sie zeigen nur geringe Leitfähigkeit und dürften vermutlich in Form eines lockeren Donor-Acceptor-Komplexes vorliegen.



Eigenartigerweise gehen sie bei höheren Temperaturen jedoch nicht in das primär erwartete p-Dimethylamino-benzolsulfonylfluorid über, obwohl bei der Pyrolyse AsF_5 bzw. PF_5 gasförmig entweichen, die nach der Hydrolyse als Arsenat bzw. Phosphat identifiziert werden können. $\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{F}$ kann auf einem anderen Wege, nämlich durch Fluorierung von $\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ mit TlF in Nitromethan dargestellt werden:

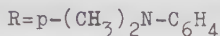


Das beigefarbene p-Dimethylamino-benzolsulfonylfluorid schmilzt bei 100° und löst sich im Gegensatz zur analogen Chlorverbindung auch in Diäthyläther.

Versuche das p-Dimethylamino-benzolsulfonylium-tetrafluoroborat(III) aus $\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ und $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ darzustellen waren erfolglos. Es zeigt sich also, daß mit abnehmender Lewissäurestärke auch die Stabilität der gebildeten Komplexe abnimmt.

In Tab. 1 sind die Eigenschaften der neu dargestellten Sulfonylverbindungen zusammengefaßt.

Tab. 1: Eigenschaften der Verbindungen vom Typ $[\text{RSO}_2][\text{X}]$



X	Farbe	Beständigkeit	Leitfähigkeit $\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1} \Omega^{-1}$
Cl	gelb	beständig	—
F	beige	beständig	—
SbF_6	orange	bis 30°	74,64
AsF_6	oliv	bis -20°	8,26
PF_6	hellgrün	bis -20°	10,58
BF_4	—	nicht isolierbar	—

II. Das Verhalten von Sulfonylchloriden gegenüber Lewis-Basen.

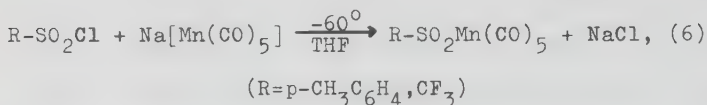
Organometallcarbonyle ¹⁾, die durch Umsetzung von Alkyl- bzw. Acylhalogeniden mit Carbonylmetallaten dargestellt werden, sind in großer Zahl in der Literatur beschrieben worden. Weniger bekannt sind dagegen Komplexe, in denen die Metallatome über eine SO_2 -Gruppe an den organischen Rest gebunden sind. Jedoch gelang es kürzlich Wojcicki und Mitarbeitern ^{8,9,10,11)} durch

- 8) J.P.Bibler u. A.Wojcicki, J.Amer.chem.Soc. 86, 5051 (1964).
- 9) F.A.Hartman u. A.Wojcicki, J.Amer.chem.Soc. 88, 844 (1966).
- 10) J.P.Bibler u. A.Wojcicki, J.Amer.chem.Soc. 88, 4862 (1966).
- 11) F.A.Hartman, P.J.Pollick, R.L.Downs u. A.Wojcicki, J.Amer.chem.Soc. 89, 2493 (1967).

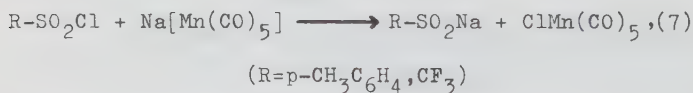
Kondensieren von flüssigem SO_2 auf Alkyl- und Arylmetallcarbonyle in Form einer "Einschiebe-Reaktion" diesen neuen Verbindungstyp zugänglich zu machen. Bemerkenswerterweise läßt sich jedoch diese Umsetzung nicht auf Perfluoralkylmetallcarbonyle übertragen ¹²⁾.

1. Umsetzung von p-Toluol- und Trifluormethan-sulfonylchlorid mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$.

Bei der Einwirkung von $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ auf eine Lösung von $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ in Tetrahydrofuran (THF) entstehen bei -60° , gemäß



nicht nur die erwarteten Pentacarbonyl-organosulfonylmanganverbindungen, vielmehr treten neben dem, gemäß



ebenfalls gebildeten $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ weitere, im einzelnen nicht identifizierte Nebenprodukte auf, die im Falle von R=p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ eine Reindarstellung des p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ verhindern. Die Abscheidung von $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ nach Gl.(7) folgt aus der stark elektronenziehenden Wirkung, die der p-Toluol- bzw. Trifluormethansulfonylrest in den Sulfonylchloriden auf das Cl-Atom ausübt. Der induktive Effekt bewirkt also eine

12) E.W.Abel u. B.C.Crosse, Organometallic Chem. Rev. 2, 477 (1967).

positive Aufladung des Halogens,



womit die S-Cl-Bindung Doppelbindungscharakter erhält.

Im Falle der Reaktion von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ - das sehr einfach durch Fluorierung von CCl_3SCl zu CF_3SCl ¹³⁾ und Oxydation des letzteren mit Chlorwasser im Einschlußrohr ¹⁴⁾ erhalten werden kann - mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ gelingt es jedoch, Pentacarbonyl-trifluormethansulfonyl-mangan ^{15,16)} vom gleichzeitig gebildeten $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ infolge seiner Löslichkeit in Diäthyläther abzutrennen. Damit gelang die Darstellung des ersten Vertreters der perfluorierten Organosulfonyl-metallcarbonyle. Das diamagnetische, orangegelbe, luftbeständige, in Ausbeuten von 20-30% anfallende, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ schmilzt zwischen 80 und 83°, ist bis 120° stabil, löst sich praktisch in allen organischen Mitteln und ist unlöslich in Wasser. Bezeichnenderweise reagiert FSO_2Cl ¹⁷⁾, welches an Stelle der CF_3 -Gruppe das noch elektronektivere Fluor enthält, mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ quantitativ entsprechend Gl.(7) zu $\text{ClMn}(\text{CO})_5$, wobei das intermediär entstehende FSO_2^- sofort in SO_2

13) C.W.Tullock u. D.D.Coffman, J.org.Chemistry 1960, 2016.

14) R.N.Haszeldine u. J.M.Kidd, J.chem.Soc.[London] 1955, 2901.

15) E.Lindner u. H.Weber, Angew.Chem. 78, 752 (1966); Angew.Chem. internat. Edit. 5, 727 (1966).

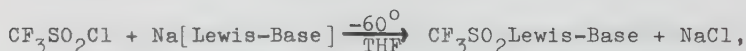
16) E.Lindner u. H.Weber, Z.Naturforschg. 22b, 1243 (1967).

17) J.Cueilleron u. Y.Monteil, Bull.Soc.Chim.France 1965, 2172.

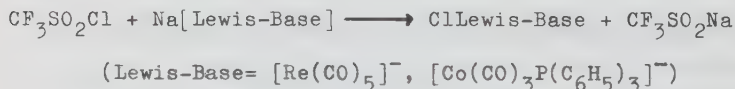
und F^- zerfällt. Die Positivierung des Cl-Atoms hängt somit nicht nur von der SO_2 -Gruppe, sondern auch von der Elektronegativität des an den Schwefel gebundenen Restes ab.

2. Darstellung von Pentacarbonyl-trifluormethansulfonyl-rhenium und Triphenylphosphin-tricarbonyl-trifluormethansulfonyl-kobalt.

Weitere Versuche haben gezeigt, daß man die Umsetzung mit CF_3SO_2Cl auch auf andere metallorganische Lewis-Basen übertragen kann. Läßt man CF_3SO_2Cl bei -60° auf die THF-Lösungen von $[Re(CO)_5]^-$ und $[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]^-$ einwirken,



Nebenreaktion: (8)



so entstehen in 15-30%iger Ausbeute die luftempfindlichen, diamagnetischen, sich in fast allen organischen Mitteln wie THF oder Diäthyläther lösenden Verbindungen Pentacarbonyl-trifluormethansulfonyl-rhenium,

$CF_3SO_2Re(CO)_5$, (hellbraun) und Triphenylphosphin-tricarbonyl-trifluormethansulfonyl-kobalt, $CF_3SO_2Co(CO)_3P(C_6H_5)_3$, (rotbraun). Im Gegensatz zum $CF_3SO_2Mn(CO)_5$ und

$CF_3SO_2Co(CO)_3P(C_6H_5)_3$ ist der entsprechende Rhenium-Komplex in Petroläther unlöslich und schmilzt oberhalb 65°

unter Zersetzung, während die Kobalt-Verbindung nur bis Raumtemperatur beständig ist. Hauptprodukt nach Gl.(8) ist in jedem Falle wieder das jeweilige Chlor-metallcarbonyl, wobei $\text{ClCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ unmittelbar in CoCl_2 , CO und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ zerfällt. Der reine Kohlen-oxid-Komplex, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_4$, entsteht bei der Umset-zung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ nicht, als Zerset-zungsprodukte werden lediglich CoCl_2 , CO und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Na}$ erhalten.

III. Das Verhalten von Sulfonsäureanhydriden gegenüber verschiedenen Lewis-Basen.

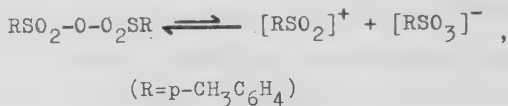
In Abschnitt II konnte gezeigt werden, daß bei der Umsetzung von Sulfonylchloriden mit Carbonylmetallaten stets auch die entsprechende Chlormetallcarbonyl-Ver-bindung gebildet wird, die in vielen Fällen sogar die Isolierung der entstandenen Organosulfonyl-metallcar-bonyle verhindert. Aus diesem Grunde müssen halogen-freie Sulfonylderivate als Reaktionspartner für die Car-bonylmetallate gesucht werden, wofür Sulfonsäureanhydri-de besonders geeignet erscheinen.

1. Umsetzungen von p-Toluolsulfonsäureanhydrid mit ver-schiedenen Lewis-Basen.

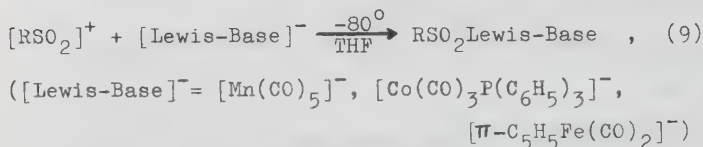
Ersetzt man in Gl.(6) das $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ durch das entsprechende Anhydrid $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{O}$ ¹⁸⁾, so erfolgt bei Anwesenheit einer starken metallorganischen Lewis-

18) Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, Band 9, 552.

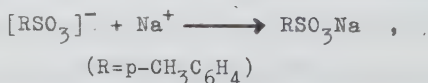
Base eine heterolytische Spaltung, gemäß



wobei das äußerst instabile [RSO₂]⁺-Kation mit der Lewis-Base unmittelbar, gemäß



zu RSO₂Lewis-Base weiterreagiert. Der Ablauf dieser Reaktion ist demjenigen der perfluorierten Carbonsäureanhydride mit Carbonylmetallaten vergleichbar ^{2,19}). Damit gelang nach einer neuen Methode die Darstellung der bisher unbekannten Sulfonylkomplexe Pentacarbonyl-p-toluolsulfonyl-mangan, p-CH₃C₆H₄SO₂Mn(CO)₅ (gelb) und Tricarbonyl-triphenylphosphin-p-toluolsulfonyl-kobalt, p-CH₃C₆H₄SO₂Co(CO)₃P(C₆H₅)₃ (ockerfarben). Das nach (Gl.9) ebenfalls isolierte π-Cyclopentadienyl-dicarbonyl-p-toluolsulfonyl-eisen, π-C₅H₅Fe(CO)₂-p-SO₂C₆H₄CH₃ (ockerfarben), erwies sich dem von Bibler und Wojcicki ¹⁰) auf einem anderen Wege erhaltenen Komplex völlig identisch. Das außerdem, nach

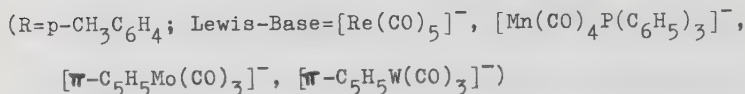
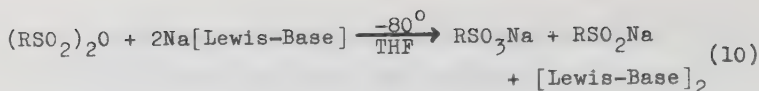


gebildete, in THF unlösliche Natrium-p-toluolsulfonat

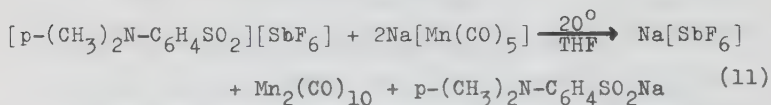
19) W.Hieber u. E.Lindner, Chem.Ber. 95, 2042 (1962).

wurde analytisch und IR-spektroskopisch einwandfrei identifiziert. Die nach Gl.(9) dargestellten diamagnetischen Sulfonyl-Komplexe zeigen keine Leitfähigkeit und lösen sich gut in polaren organischen Solventien wie THF; in Äther und Petroläther sind sie im Gegensatz zu den perfluorierten Derivaten unlöslich, gegenüber Luftsauerstoff und Wasser erweisen sie sich bemerkenswert stabil.

Im Anschluß an diese erfolgreichen Versuche lag es nahe, auch noch andere Carbonylmetallate wie $[\eta-C_5H_5M(CO)_3]^-$ ($M=Mo, W$), $[Mn(CO)_4P(C_6H_5)_3]^-$ und $[Re(CO)_5]^-$ mit $(p-CH_3C_6H_4SO_2)_2O$ umzusetzen. Überraschenderweise ergab sich jedoch hierbei ein völlig anderer Reaktionsverlauf. Zwar wurde ebenfalls die Abscheidung von $p-CH_3C_6H_4SO_3Na$ beobachtet, aus dem Reaktionsrückstand kann indessen die entsprechende p-Toluolsulfonyl-metallcarbonyl-Verbindung nicht isoliert werden, sondern immer nur das jeweilige neutrale Metallcarbonyl und nicht umgesetztes $(p-CH_3C_6H_4SO_2)_2O$. Außerdem läßt sich auf IR-spektroskopischem Wege feststellen, daß neben $p-CH_3C_6H_4SO_3Na$ auch $p-CH_3C_6H_4SO_2Na$ auftritt. Es muß also eine Oxydation des Carbonylmetallats zum neutralen Metallcarbonyl unter gleichzeitiger Reduktion einer Hälfte des Anhydrids zum Sulfinat eingetreten sein, womit sich folgende Reaktionsgleichung ergibt:

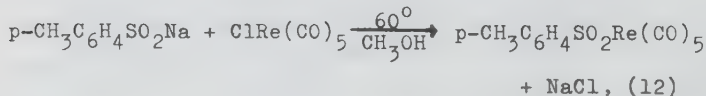


Reicht also das Reduktionspotential des Carbonylmethylatanions gerade aus, das Anhydrid zu reduzieren, so wird der soeben beschriebene Reaktionsablauf bevorzugt. Ein ähnlicher Verlauf kann auch bei der Umsetzung von p-Dimethylamino-benzolsulfonylium-hexafluoroantimonat(V) mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ festgestellt werden:



Auch hier wird das $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ zum neutralen $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ oxydiert und das Sulfonylium-Kation zum entsprechenden Sulfinat reduziert.

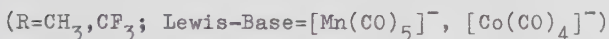
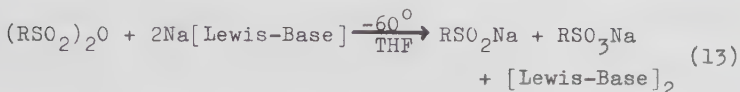
Versuche, das aus $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{O}$ und $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ nicht zugängliche $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Re}(\text{CO})_5$ durch Umsetzung von $\text{ClRe}(\text{CO})_5$ und $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Na}$ in Methanol nach,



zu erhalten, scheiterten ebenfalls.

2. Umsetzungen von $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ und $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ mit
verschiedenen Lewis-Basen.

Im Rahmen unserer Arbeiten wurde auch das Verhalten von Methan- ²⁰⁾ und Trifluormethansulfonsäureanhydrid ²¹⁾ gegenüber metallorganischen Lewis-Basen untersucht. Die Reaktion von $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ und $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ mit Carbonylmetallaten nimmt, in Anlehnung an obige Ergebnisse, folgenden, vom stöchiometrischen Verhältnis der Ausgangsprodukte unabhängigen Verlauf:



Man beobachtete wiederum nur eine Oxydation des Carbonylmetallats zum neutralen Metallcarbonyl, das sich aus dem Reaktionsgemisch leicht absublimieren läßt. Die "Anhydrid-Methode" kann somit nicht ohne weiteres auf andere Systeme übertragen werden.

In Tab. 2 sind die Eigenschaften der neu dargestellten Organosulfonyl-metallverbindungen zusammengestellt. Aus ihr geht hervor, daß die p-Toluolsulfonyl-Komplexe thermisch wesentlich stabiler als die vergleichbaren perfluorierten Vertreter sind. Eine eingehende Begründung für dieses von den Acetylderivaten ²⁾ abweichende Verhalten wird im IR-spektroskopischen Teil dieser Arbeit erbracht.

20) L.N.Owen u. S.P.Witelaw, J.chem.Soc. [London] 1953, 3723.

21) T.Gramstad u. R.N.Haszeldine, J.chem.Soc. [London] 1957, 4069.

Tab. 2: Eigenschaften der Organosulfonyl-metallcarbonyl-Verbindungen.

(R=p-CH₃C₆H₄; R_f=CF₃; Ph=C₆H₅)

Verbindung	Smp.	Zersp.	Farbe	unlös. in
RSO ₂ Mn(CO) ₅	—	150°	gelb	Petroläther, Äther, H ₂ O
R _f SO ₂ Mn(CO) ₅	83°	120°	orange	H ₂ O
RSO ₂ Re(CO) ₅	konnte nicht dargestellt werden			
R _f SO ₂ Re(CO) ₅	65°	65°	hellbraun	Petroläther, H ₂ O
RSO ₂ Co(CO) ₃ PPh ₃	—	90°	ocker	Petroläther, Äther, H ₂ O
R _f SO ₂ Co(CO) ₃ PPh ₃	—	20°	rotbraun	H ₂ O
π-C ₅ H ₅ Fe(CO) ₂ SO ₂ R	—	200°	ocker	Petroläther, Äther, H ₂ O
π-C ₅ H ₅ Fe(CO) ₂ SO ₂ R _f ²²⁾	—	150°	ocker	Äther, H ₂ O

IV. Das Verhalten von perfluorierten Sulfonylchloriden gegenüber neutralen Metallcarbonylen.

In den letzten Jahren sind zahlreiche Untersuchungen über das Verhalten von Perfluoralkyljodiden gegenüber

22) G.Vitzthum, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1967.

neutralen Metallcarbonylen bekannt geworden. Im Falle des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erhielten Stone und Mitarbeiter ²³⁾ stabile Perfluoralkyl-tetracarbonyl-eisenjodide (z.B. $\text{CF}_3\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}$), mit $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})]_2$ dagegen π -Cyclopentadienyl-carbonyl-perfluoralkyl-nickel, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})\text{R}_f$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3$, C_2F_5 etc.) ²⁴⁾. In neuerer Zeit haben Bibler und Wojcicki ¹⁰⁾ diese Reaktionen auch auf Alkansulfonylhalogenide ausgedehnt und isolierten im Falle des $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ die recht stabilen Alkansulfonylmetallverbindungen.

1. Umsetzungen von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ und FSO_2Cl mit den Metallcarbonylen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Setzt man $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in polaren Mitteln, wie THF um, so erfolgt schon bei sehr tiefen Temperaturen (-20 bis -30°) eine heftige Gasentwicklung, die je nach den Bedingungen (Temperatur, Druck etc.) etwa 1-2 Stunden anhält. Die nach der Aufarbeitung anfallende gelbe Verbindung erweist sich analytisch und IR-spektroskopisch als Bis(tetrahydrofuran)-trifluormethansulfonyleisenchlorid, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl} \cdot 2\text{THF}$,

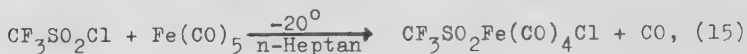


welches selbst im Hochvakuum sein Kristalltetrahydrofuran nicht ohne weiteres abgibt. Von besonderem Interesse sollte deshalb das Verhalten von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in einem

23) R.B.King, S.L.Stafford, P.M.Treichel u. F.G.A.Stone, J.Amer.chem.Soc. 83, 3604 (1961).

24) D.W.McBride, E.Dudek u. F.G.A.Stone, J.chem.Soc. [London] 1964, 1752.

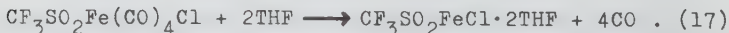
unpolaren Lösungsmittel wie n-Heptan sein, das keine Koordinationsmöglichkeiten besitzt. Unterhalb -20° entsteht hierbei zunächst das tiefbraune, sich in Wasser und THF unter Zersetzung lösende Tetracarbonyl-trifluormethansulfonyl-eisenchlorid, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}$,



das oberhalb 20° unter CO-Abgabe schnell in das ockerfarbene, solvatreie Trifluormethansulfonyl-eisenchlorid übergeht:



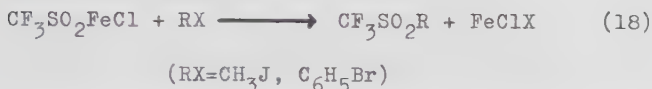
Löst man $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}$ schließlich in THF, so tritt unter Bildung des schon vorher beschriebenen $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl} \cdot 2\text{THF}$ heftige Gasentwicklung ein. Nachdem THF bekanntlich ein wesentlich stärkerer Elektronendonator als CO ist, wird letzteres vollständig eliminiert, zumal das Eisen infolge seiner relativ hohen Oxydationszahl (+II) im $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}$ praktisch keine Elektronen mehr für Rückgabebindungen zum Kohlenstoff zur Verfügung stellen kann (siehe auch IR-Teil dieser Arbeit).



Die hier erwähnten Eisenverbindungen sind extrem hygroskopisch und luftempfindlich, wirken also als starke Reduktionsmittel.

Das $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl} \cdot 2\text{THF}$ läßt sich auf Grund seiner Zusammensetzung in mancher Hinsicht mit den Grignardverbindun-

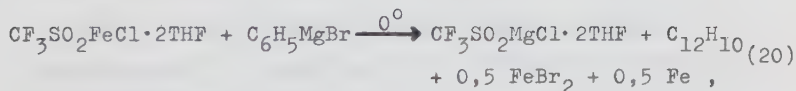
gen $\text{RMgX} \cdot 2\text{Äther}$ vergleichen, seine Reaktivität ist jedoch wesentlich geringer. So konnten bei der Einwirkung von CH_3J und $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ auf $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl} \cdot 2\text{THF}$ im Sinne von



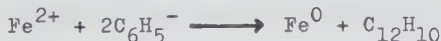
praktisch keine Reaktionsprodukte festgestellt werden. Auch bei der Umsetzung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl} \cdot 2\text{THF}$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ entsprechend Gl.(19),



entsteht nicht etwa $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeC}_6\text{H}_5$, vielmehr beobachtet man eine "Umgrignardierung" unter Bildung von Bis(tetrahydrofuran)-trifluormethansulfonyl-magnesiumchlorid, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{MgCl} \cdot 2\text{THF}$,



wobei Fe^{2+} teilweise zum Fe^0 reduziert und C_6H_5^- zum Diphenyl oxydiert wird.



Das nach Gl.(20) entstandene $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{MgCl} \cdot 2\text{THF}$ ist vermutlich geringfügig mit FeBr_2 verunreinigt, das sich auch nach mehrmaligem Umkristallisieren nicht entfernen läßt. Es konnte aber, ebenso wie das Diphenyl, durch IR-Spektrum und Analyse wahrscheinlich gemacht werden.

Nachdem Wojcicki und Mitarbeiter ^{8,9,10,11)} verschiedentlich gezeigt haben, daß sich SO₂ in Form einer "insertion-reaction" zwischen den Organorest und das Metallatom einschieben läßt, erhob sich die Frage, inwieweit das SO₂ aus den Sulfonyl-Metallkomplexen durch Erhitzen unter Luftabschluß wieder entfernt werden kann, wie dies etwa bei den Acyl-metallcarbonylen ¹⁹⁾ der Fall ist. Bei der Pyrolyse der entsprechenden Organo-sulfonyl-metallcarbonyle werden indessen die endständigen CO-Gruppen abgespalten. Die weitere Zersetzung erfolgt unkontrolliert, es konnte kein freies SO₂ nachgewiesen werden. Erhitzt man dagegen die CO-freien Sulfonylverbindungen, wie z.B. das CF₃SO₂FeCl, so entweichen im Temperaturbereich von 180-190° SO₂ und vermutlich auch CF₃Cl. Das SO₂ wird nach der Hydrolyse mit CrO₄²⁻ zu SO₄²⁻ oxydiert und als BaSO₄ ausgefällt. Im Kondensat wird tatsächlich Cl⁻ nachgewiesen, was für die Abspaltung von CF₃Cl spricht, zumal der Rückstand nur aus kohlenstoffhaltigem Eisen besteht. Eine gezielte Abspaltung von SO₂, die zu CF₃FeCl führt, war indessen nicht möglich.

In THF reagiert Fe(CO)₅ mit FSO₂Cl in ähnlicher Weise wie mit CF₃SO₂Cl (Gl.14) unter Bildung von FeFCl·2THF.



Nachdem das IR-Spektrum dieser Verbindung nur die Absorptionen des koordinativ gebundenen THF zeigt, wurde

auf diese Weise auch eine Zuordnung der einzelnen Frequenzen im $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl}\cdot 2\text{THF}$ erleichtert.

Analog dem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ verhält sich auch das $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gegenüber $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ in polaren und unpolaren Solventien. In THF entsteht bei -20° , gemäß



das gelbe Bis-(tetrahydrofuran)-trifluormethansulfonylnickelchlorid und in n-Heptan zunächst das extrem instabile, nicht mehr isolierbare $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Ni}(\text{CO})_4\text{Cl}$. Hinweise auf seine Existenz lassen sich jedoch IR-spektroskopischen Untersuchungen entnehmen, da frisch bereitete Proben noch vier äußerst kurzweilige CO-Absorptionen von geringer Intensität zeigen, die nach kurzer Zeit vollständig verschwinden. Die Gesamtgleichung lautet daher:



Das cremefarbene Trifluormethansulfonylnickelchlorid, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl}$, ist luftempfindlich und löst sich in Wasser und THF unter Zersetzung.

Alle in diesem Abschnitt beschriebenen Eisen- und Nickelverbindungen weisen einen Paramagnetismus auf, der für "high-spin" Eisen(II)- und Nickel(II)verbindungen spricht. In THF und Chloroform zeigen sie keinerlei Leitfähigkeit. Ihre Eigenschaften sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tab. 3: Eigenschaften der neu dargestellten Eisen- und Nickelverbindungen. Der theoretische Magnetismus wurde nach der "Nur-Spin"-Formel berechnet.

Verbindung	Farbe	Thermische Stabilität	Magnetismus in BM gef. ber.	
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl} \cdot 2\text{THF}$	gelbgrün	beständig	4,86	4,9
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl}$	ocker	beständig	4,74	4,9
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}$	tiefbraun	bis -20°	—	—
$\text{FeCl} \cdot 2\text{THF}$	graubraun	beständig	—	—
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl} \cdot 2\text{THF}$	hellgelb	beständig	2,99	2,83
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl}$	creme	beständig	2,89	2,83
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Ni}(\text{CO})_4\text{Cl}$	—	nicht isomerisierbar	—	—

2. Umsetzungen von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ mit den neutralen Metallcarbonylen des Typs $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).

Die bis jetzt bekannten Hexacarbonyle der 5. und 6. Nebengruppe $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), reagieren mit $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ nicht mehr unter Normalbedingungen, vielmehr muß in Einschlußrohren gearbeitet werden. Hierbei erhält man bei 120° in glatter Reaktion nach,



($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)

die Trifluormethansulfonyl-metallchloride des Vanadins, Chroms, Molybdäns und Wolframs der Zusammensetzung $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{MCl}$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), deren Eigenschaften aus der Tabelle 4 hervorgehen.

Tab. 4: Eigenschaften der Verbindungen $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{MCl}$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). Der theoretische Magnetismus wurde nach der "Nur-Spin"-Formel berechnet.

Verbindung	Farbe	Thermische Stabilität	Magnetismus in BM	
			gef.	ber.
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{VCl}$	gelbbraun	beständig	2,33	3,87
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CrCl}$	flüchtig	beständig	3,47	4,9
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{MoCl}$	tiefbraun	beständig	1,61	4,9
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{WCl}$	schwarz	beständig	1,53	4,9

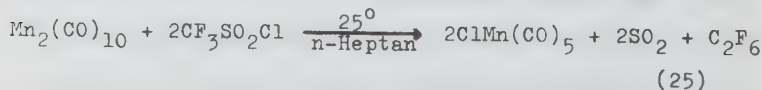
Die Chloride sind stark hydrolyseempfindlich und lösen sich selbst in polaren organischen Solventien nur schwer. Die gleiche Reaktion wurde beim Wolfram nochmals bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei nach 90 Tagen eine CO-haltige, schwarze Verbindung in sehr geringer Ausbeute isoliert werden konnte, deren Bruttoformel, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{W}(\text{CO})_4\text{Cl}$, sich aus der Elementaranalyse ergibt. Damit hat sich erwiesen, daß die nach Gl.(24) beschriebenen Umsetzungen analog denjenigen des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ über eine Tetracarbonylzwischenstufe verlaufen.

Bemerkenswerterweise ist der Magnetismus der in Tab.4 beschriebenen Trifluormethansulfonyl-metallhalogenide wesentlich niedriger als der, nach der "Nur-Spin"-Formel berechnete. Dies ist nur so zu erklären, daß in den Gittern der genannten Metallchloride erhebliche Metall-Metall-Wechselwirkungen vorhanden sind. Faßt man den CF_3SO_2 -Rest infolge seiner Elektronegativität als Pseudohalogen auf, so können die $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{MCl}$ -Verbindungen den entsprechenden Metalledihalogeniden z.B. MoCl_2 bzw. WCl_2 formal an die Seite gestellt werden. Ob sie jedoch ähnlich wie MoCl_2 bzw. WCl_2 strukturiert sind, denen bekanntlich durch Metall-Metall-Bindungen hervorgerufene diamagnetische Cluster-Strukturen der Einheitszelle $[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}$ zu Grunde liegen, ist bislang noch nicht geklärt.

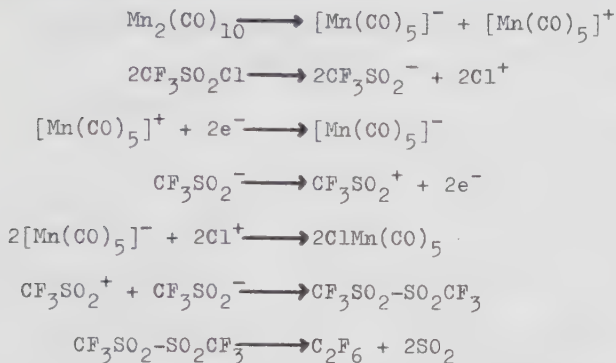
3. Umsetzungen von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ mit den zweikernigen Metallcarbonylen $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Nach den vorangegangenen Untersuchungen über das Verhalten von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ gegenüber einkernigen Metallcarbonylen, die stets zu den entsprechenden Trifluormethansulfonyl-metallchloriden führten, wurden diese Versuche auch auf zweikernige Metallcarbonyle, speziell $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ übertragen.

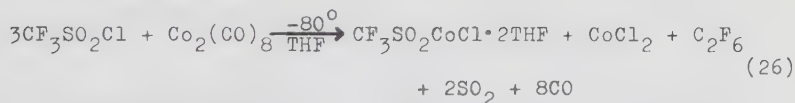
Setzt man z.B. $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in n-Heptan um, so erhält man als Hauptprodukt $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ und SO_2 .



Demnach läßt sich für den Ablauf der Reaktion folgender Mechanismus diskutieren:



Ein völlig anderer Reaktionsverlauf wird hingegen beim $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ beobachtet:

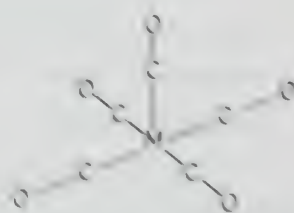
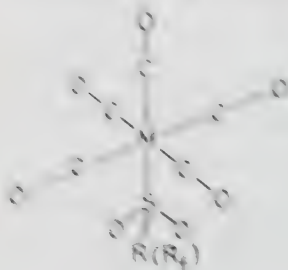


Man erhält eine blaugraue, paramagnetische ($\mu_{\text{eff.}} = 3,98 \text{ BM}$) Kobalt(II)verbindung (d7), die sich in Äther und THF gut löst. Nach dem IR-Spektrum und der Elementaranalyse handelt es sich um das Bis(tetrahydrofuran)-trifluormethansulfonyl-kobaltchlorid, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CoCl} \cdot 2\text{THF}$. Das $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ nimmt damit eine gewisse Mittelstellung zwischen dem $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ einerseits und dem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ andererseits ein.

15. Spektrum und Bindungsfragen

Siehe Übungen über die einigen Komplexgruppen der Verbindungen
 der Typen $K(K_p)(SO)_4$, $(K-Mn)(SO)_4$, $(K-Mn)(SO)_4$, $(K-Mn)(SO)_4$,
 $(K-Mn)(SO)_4$, $(K-Mn)(SO)_4$, $(K-Mn)(SO)_4$, $(K-Mn)(SO)_4$.

$K(K_p)(SO)_4$, $(K-Mn, Kp)$



Strukturmodell für Verbindungen

Lokalsymmetrie

des Typs $K(K_p)(SO)_4$

Punktgruppe C_{4v}

$(K-Mn, Kp)$ Punktgruppe (pseudo) C_{4v}

Erweiterte inaktive Valenz- und Deformationsschwingungen
des Typs von C_{4v} Symmetrie

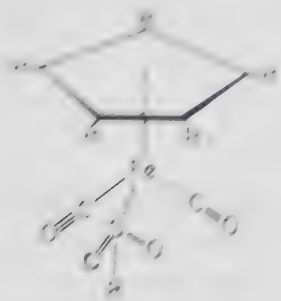
$$\Gamma_{\text{val}} = 4A_1 + 1E$$

$$\Gamma_{\text{def}} = 2A_1 + 1E$$

Es existieren also also $4A_1$ und $1E$ der Klassen
 $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$, sowie 7 Deformationsschwingungen der Klassen
 $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$, davon sind inaktiv $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$.

Es geht um in erster Näherung bei Vernachlässigung
 sämtlicher Kopplungen.

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2$ (10), 12

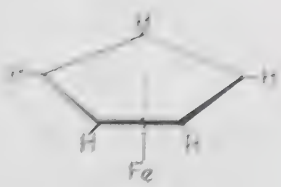


symmetrisch zu Fe(CO)5

symmetrisch zu Fe(CO)5

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2$ (10), 12

symmetrisch zu Fe(CO)5



symmetrisch zu Fe(CO)5

symmetrisch zu Fe(CO)5

Die Symmetriegruppen der folgenden Komplexe sind zu bestimmen:

(10) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2$

$$\Gamma_{\text{Fe}} = A_1 + A_2 + E_1$$

$$\Gamma_{\text{Fe}} = A_1 + 3E_1$$

Die Symmetriegruppen der folgenden Komplexe sind zu bestimmen:



symmetrisch zu Fe(CO)5

symmetrisch zu Fe(CO)5

Zu erwartende IR-aktive Valenz- und Deformations-
schwingungen für den $(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Rest bei Annahme der

Lokalsymmetrie C_{2v} :

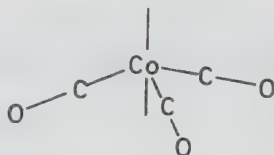
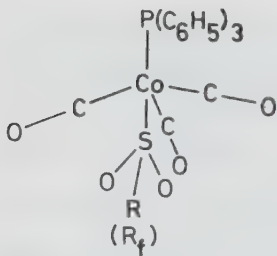
$$\Gamma_{\text{Val.}} = 2A_1 + 2B_2$$

$$\Gamma_{\text{Def.}} = 2A_1 + B_1 + B_2$$

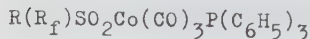
Zu erwarten sind also $2\nu(\text{C-O})$ und $2\nu(\text{Fe-C})$ der Rassen $2(2A_1+B_2)$ sowie 4 Deformationsschwingungen der Rassen

$\Gamma = 2A_1+B_1+B_2$, davon sind $3\delta(\text{Fe-C-O})$ der Rassen

$\Gamma = 2A_1+B_1+B_2$ IR-aktiv.



Strukturmodell für Ver-
bindungen des Typs



Punktgruppe (pseudo) C_{3v}

Lokalsymmetrie
Punktgruppe C_{3v}

Zu erwartende IR-aktive Valenz- und Deformations-
schwingungen für den $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Rest bei Annahme der

Lokalsymmetrie C_{3v} :

$$\Gamma_{\text{Val.}} = 2A_1 + 2E$$

$$\Gamma_{\text{Def.}} = 2A_1 + 3E$$

Zu erwarten sind also $2\nu(\text{C-O})$ und $2\nu(\text{Co-C})$ der Rassen $2(A_1+E)$ sowie 5 Deformationsschwingungen der Rassen $\Gamma = 2A_1+3E$, davon 3 IR-aktive $\delta(\text{Co-C-O})$ $\Gamma = A_1+2E$.

Außerdem können für die drei Strukturtypen noch folgende Schwingungen erwartet werden: $1\nu_s(\text{SO}_2)$, $1\nu_{\text{as.}}(\text{SO}_2)$, $1\delta(\text{O-S-O})$ (rocking), $1\delta(\text{O-S-O})$ (bending) sowie $1\nu(\text{C-S})$ und je eine Metall-Schwefel-Valenzschwingung. Für alle Verbindungen, die eine CF_3 -Gruppe haben, kommen noch folgende IR-aktive Schwingungen hinzu:

$2\nu(\text{CF}_3)$ (A_1+E) und $3\delta(\text{CF}_3)$ der Rassen $\Gamma = A_1+2E$ (bei Annahme einer lokalen Symmetrie von C_{3v} für den CF_3 -Rest). Die entarteten Schwingungen sind jedoch infolge einer Symmetrierniedrigung meist aufgespalten.

Die Lage der symmetrischen und antisymmetrischen S-O-Valenzschwingung hängt weitgehend von der Natur des an die Organosulfonylgruppe gebundenen Restes X ab. Wie aus Tab. 5 hervorgeht, liegen ihre Frequenzen beim $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{F}$ am höchsten und fallen mit zunehmender Donorstärke von X, insbesondere aber bei den metallorganischen Resten $\text{X} = \text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{Ti-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$ und $\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ bis zu 200 cm^{-1} ab. Die gleiche Beobachtung läßt sich

Tab. 5: IR-Absorptionen verschiedener p-Toluol- und

Trifluormethansulfonyl-Derivate $R(R_f)SO_2X$

(X=Halogen, metallorganischer Rest; $R=p-CH_3C_6H_4$,

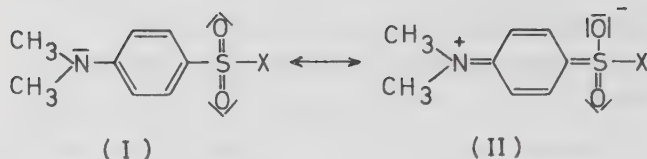
$R_f=CF_3$; $Ph=(C_6H_5)$)

Verbindung	$\nu(X-S)$ $\nu(M-S)$	$\delta(O-S-O)$ (rock.)	$\delta(O-S-O)$ (bend.)	$\nu(C-S)$	$\nu_{as}SO_2$	$\nu_{as}SO_2$
RSO_2F	764sst,b	538m	557m-st	668st	1208 1218 st	1411st
RSO_2Cl	576st ²	536m	576st	653m -st	1177st	1376st
RSO_2Br	—	526m	562st	648m -st	1165st	1365st
$(p-CH_3C_6H_4SO_2)_2O$	740st,b ($\nu_{as}S-O-S$)	542m	556m	663st	1179 1198 st	1385sch 1405st
R_fSO_2Cl	620st	536ss	572m-st	765ss	1128st 1132st	1440st
$RSO_2Mn(CO)_5$	326ss	510s	577m	623m	1045m	1207m
$R_fSO_2Mn(CO)_5$	—	520ss	547ss	753ss	1092m	1220m
$R_fSO_2Re(CO)_5$	—	—	—	752s	1091m	1207m
$\pi-C_5H_5Fe(CO)_2SO_2R$	—	503ss	572m	613s -m	1040m	1192m -st
$\pi-C_5H_5Fe(CO)_2SO_2R_f$ ²²⁾	—	526s	575m	748s	1070m	1232st
$RSO_2Co(CO)_3PPh_3$	—	505sch	565sch	628s -m	1053s -m	1196m
$R_fSO_2Co(CO)_3PPh_3$	—	—	—	751m	1097m	1190st

Die Spektren wurden im Bereich von $4000-600\text{ cm}^{-1}$ in KBr, von $700-200\text{ cm}^{-1}$ in CH_2Cl_2 -Lösung und das CF_3SO_2Cl von $4000-200\text{ cm}^{-1}$ gasförmig vermessen. Die Spektren von $CF_3SO_2M(CO)_5$ (M=Mn, Re) sind nur in CH_2Cl_2 aufgenommen worden.

auch in der Reihe der Trifluormethansulfonyl-Derivate machen. Jedoch fällt **auf**, daß die symmetrische S-O-Valenzschwingung im $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ überraschend langwellig absorbiert, ja sogar noch längerwellig als vergleichsweise diejenige im $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ ²⁵⁾, obwohl infolge der elektronenziehenden CF_3 -Gruppe der umgekehrte Effekt erwartet werden sollte. Berücksichtigt man indessen die ähnlichen Massen der Fluor-, Sauerstoff- und Schwefel-Atome, so liegt eine Kopplung zwischen den symmetrischen CF_3 - und SO_2 -Valenzschwingungen nahe, wobei die $\nu_s(\text{CF}_3)$ nach kürzeren und die $\nu_s(\text{SO}_2)$ nach längeren Wellen rückt. Ersetzt man im $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$) die CH_3 -Gruppe durch den als starken Elektronendonator fungierenden $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Rest, so werden die symmetrischen und asymmetrischen SO_2 -Valenzschwingungen ebenfalls langwellig verschoben. Wie aus Tabelle 6 zu entnehmen ist, gilt dies im gleichen Sinne auch für die $\nu(\text{S-X})$ - und $\nu(\text{C-S})$ -Valenzsowie für die bending- und rocking-(O-S-O)-Deformationsschwingungen. Erwartungsgemäß ist jedoch hier der Abfall nicht so stark, wie bei den entsprechenden Organosulfonyl-metallkomplexen. Die Abnahme der Frequenzen wird durch die Teilnahme des freien Elektronenpaares am Stickstoff an der Mesomerie des Benzolsulfonyl-Restes bedingt, wodurch vor allem der S-O-Bindungsgrad abnimmt. Der mesomeren Grenzform (II) dürfte damit das größere Gewicht zukommen.

25) M.Spoliti, S.M.Chackalackal und F.E.Stafford,
J.Amer.chem.Soc. 89, 1092 (1967).



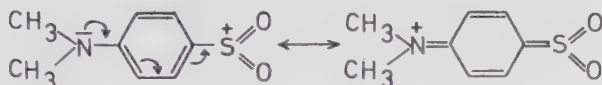
Tab. 6: IR-Absorptionen (cm^{-1}) von Derivaten der p-Dimethylamino-benzolsulfonsäure.

($\text{R} = \text{p} - (\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4$, $\text{M} = \text{Sb, As}$)

Verbindung	$\nu(\text{S-F})$ $\nu(\text{S-Cl})$ $\nu(\text{M-F}_6)_{\text{Tlu}}$	$\delta(\text{O-S-O})$ (rock.)	$\delta(\text{O-S-O})$ (bend.)	$\nu(\text{C-S})$	$\nu_{\text{S}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{AS}}(\text{SO}_2)$	Phase
RSO_2F	731st 742st —	— 542s, sch	— 557st	— 655st	1188st —sst	1393sst —	fest/ KBr Lsg. CS_2
RSO_2Cl	494m 505s?	533m-st 534m	556st 565st	641st 640m -st	1160st —	1367st 1388sch —	fest/ KBr Lsg. CS_2
$[\text{RSO}_2][\text{SbF}_6]$	662sst	—	576m, b	—	1195st	1418st	fest/ KBr
$[\text{RSO}_2][\text{AsF}_6]$	—	—	—	—	1191st	1398sst	fest/ KBr

Es ist deshalb auch nicht überraschend, daß sich das p-Dimethylamino-benzolsulfonylium-Kation durch die $[\text{SbF}_6]^-$ bzw. $[\text{AsF}_6]^-$ -Ionen stabilisieren läßt. Entsprechend der ionischen Struktur ist insbesondere die symmetrische und asymmetrische S-O-Valenzschwingung stark

kurzwellig verschoben, was mit einem verstärktem Doppelbindungsgrad der S-O-Bindungen zusammenhängt. Die Bindungen im genannten $[p-(CH_3)_2N-C_6H_4SO_2]^+$ -Kation können damit durch folgende mesomeren Grenzformeln beschrieben werden:



Das starke Absinken der S-O-Banden ist charakteristisch für metallorganische Sulfonylverbindungen und weist darauf hin, daß zwischen den Metall- und Schwefel-Atomen starke π -Bindungen vorhanden sind:



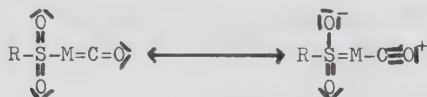
(M=metallorganischer Rest)

Im Gegensatz zu den p-Toluolsulfonyl-Verbindungen weichen die S-O-Valenzschwingungen innerhalb der Trifluormethansulfonyl-Derivate stärker ab.

Die erhöhte Metall-Schwefel $d_{\pi}-d_{\pi}$ -Wechselwirkung in den p-Toluol- und Trifluormethansulfonyl-Komplexen macht sich auch in einer langwelligen Verschiebung der C-S-Banden bemerkbar, wobei erwartungsgemäß diejenigen der CF_3 -Verbindungen bei höheren Frequenzen liegen. Keinen nennenswerten Einfluß übt der Rest X offensichtlich auf die

Lage der O-S-O-Deformationsschwingungen aus. In Anlehnung an Weigmann und Malewski ²⁶⁾ ordnen wir die frequenzhöhere der SO₂-bending- und die frequenzniedere der SO₂-rocking-Schwingung zu.

Nachdem die C-O-Absorptionen der Mangan-, Eisen- und Kobalt-Verbindungen bei außerordentlich kurzen Wellen liegen, geht die Lockerung der π -d- π -O-S-Bindung Hand in Hand mit einer Verfestigung der C-O-Bindung, was sich durch den Valenz-Bindungs-Formalismus veranschaulichen läßt (vgl. auch Tab. 7):



Im CF₃SO₂Mn(CO)₅, CF₃SO₂Re(CO)₅, π -C₅H₅Fe(CO)₂SO₂CF₃ und CF₃SO₂Co(CO)₃P(C₆H₅)₃ bewirkt die elektronenziehende CF₃-Gruppe ein Ansteigen der C-O- und S-O-Valenzfrequenzen gegenüber den entsprechenden p-Toluolsulfonyl-Komplexen. Nachdem dies mit einer weiteren Lockerung der π -d- π -Metall-Kohlenstoff-Bindung verbunden ist, wird verständlich, weshalb die thermische Stabilität der Trifluormethansulfonyl- im Vergleich zu den p-Toluolsulfonyl-Verbindungen zum Teil wesentlich geringer wird. Bekanntlich hat man bei den Acyl-Verbindungen gerade die umgekehrte Beobachtung gemacht ²⁾.

26) H.-J. Weigmann u. G. Malewski, Spectrochim. Acta 22, 1045 (1966).

Tab. 7: C-O- und M-C-Valenz- sowie M-C-O-Deformations-
schwingungen metallorganischer p-Toluol- und
Trifluormethansulfonyl-Derivate $R(R_f)SO_2M$
($R=p-CH_3C_6H_4$, $R_f=CF_3$; M=metallorganischer Rest).

Verbindung	$\nu(C-O)$	$\nu(M-C)$	$\delta(M-C-O)$	Phase
$RSO_2Mn(CO)_5$	2023st(A_1) 2041sst(E) 2098s,sch(B_1) 2145s(A_1) 2035st(A_1) 2047sst(E) 2094s,sch(B_1) 2140s-m(A_1)	404ss(A_1) 425s(E) —(A_1)	642m-st(E) 655m,sch	fest/KBr Lsg. CH_2Cl_2
$R_fSO_2Mn(CO)_5$	2032m(A_1) 2044sst(E) 2052sch 2101s(B_1) 2158ss(A_1)	410ss(A_1) 442s(E) —(A_1)	657m-st(E)	Lsg. CH_2Cl_2
$R_fSO_2Re(CO)_5$	2003m(A_1) 2050sst(E) 2128ss(B_1) 2155s(A_1)	—(A_1) 360m(E) —(A_1)	599m(E)	Lsg. CH_2Cl_2
$\pi-C_5H_5Fe(CO)_2SO_2R$	1978ss 2000st(B_2) 2029ss 2060st(A_1) 2015sst(B_1) 2058sst(A_1)		558sch	fest/KBr Lsg. CH_2Cl_2

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{M-C})$	$\delta(\text{M-C-O})$	Phase
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SO}_2\text{R}_f$ ²²⁾	1987s 2016sst(B ₂) 2059sst(A ₁) 2076sst 2125s 2035sst(B ₂) 2077sst(A ₁)		546s-m	fest/KBr Lsg. CH ₂ Cl ₂
$\text{R}_f\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$	1947sst(E) 1996m(A ₁)	425s(E)	553m(E)	fest/KBr
$\text{R}_f\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$	1993sst(E) 2085m(A ₁) 2000sst(E) 2083s-m(A ₁)		563m-st(E)	fest/KBr Lsg. CH ₂ Cl ₂

Die Spektren der Mangan - und Rhenium-Komplexe zeigen in allen Fällen vier charakteristische C-O-Absorptionen (Tab. 7) der Rassen $2A_1+B_1+E$. Die langwelligste (A_1)-Absorption ist auf die zum Schwefel in trans-Stellung befindliche CO-Gruppe zurückzuführen, während die an sich verbotene B_1 -Schwingung durch die Anwesenheit des RSO_2 -Liganden aktiv wird, der eine Symmetrierniedrigung bewirkt. Erwartungsgemäß zeigen auch das $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SO}_2\text{R}(\text{R}_f)$ und das $\text{R}(\text{R}_f)\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ je zwei C-O-Absorptionen der Rassen A_1+B_1 bzw. A_1+E , so daß die angenommenen Strukturen als gesichert gelten. Der Vollständigkeit halber sind in den Tabellen 8 und 9 noch die C_5H_5 und

$P(C_6H_5)_3$ -Liganden bzw. die CF_3 -Valenz- und Deformations-Absorptionen miteinander verglichen.

Tab. 8: Vergleichende Übersicht der $\pi-C_5H_5Fe$ - und $P(C_6H_5)_3$ -Ligandenschwingungen in den Verbindungen $\pi-C_5H_5Fe(CO)_2SO_2R(R_f)$ und $R(R_f)SO_2Co(CO)_3P(C_6H_5)_3$ ($R=p-CH_3C_6H_4$, $R_f=CF_3$).

$\pi-C_5H_5Fe(CO)_2$ RSO_2 R_fSO_2		$Co(CO)_3P(C_6H_5)_3$ RSO_2 R_fSO_2	Zuordnung
—	—		$\nu(C-H)(A_1)$
3120sch	3135s-m		$\nu(C-H)(E_1)$
	3125s-m		
1422s-m	1429m		$\nu(C-C)(E_1)$
	1421s-m		
1143s	1130sch		$\nu(C-C)(A_1)$
1015m	1016s		$\delta(C-H)(E_1)$
—	—		$\tau(C-H)(A_1)$
856m	873s-m		$\tau(C-H)(E_1)$
—	—		$\nu(Fe-Ring)(A_1)$
—	—		$\delta(Fe-Ring)(E_1)$
		476s 475s-m	$\nu_3P-C_6H_5$
		524sst 522sst	$\tau P-C_6H_5$
		553st 546st	
		692m 691m-st	$\nu_2P-C_6H_5$
		— —	$\nu_1P-C_6H_5$

Tab. 9: Vergleichende Übersicht der CF_3 -Valenz- und Deformationsschwingungen metallorganischer Trifluormethansulfonyl-Komplexe ($\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5$).

Verbindung	$\nu(\text{CF}_3)$	$\delta(\text{CF}_3)$	Phase
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$	1139m		Lsg. CH_2Cl_2
	1150m		
	1181s		
	1209sch		
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Re}(\text{CO})_5$	1122m		Lsg. CH_2Cl_2
	1148m		
	1162s-m		
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SO}_2\text{CF}_3$ ²²⁾	1163st	457s	fest/KBr
	1178st	611st	
	1222m, sch		
	1157m		Lsg. CH_2Cl_2
	1170sch		
	1191m		
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$	1123s	475s-m	fest/KBr
	1150sch	625m	
	1175st, b		
	+ $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$		Lsg. CH_2Cl_2
	1122s-m		
	1156m		
	1162m		

Das IR-Spektrum des $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}$ zeigt die für eine cis-Konfiguration charakteristischen vier C-O-Absorptionen, die z.Tl. sogar schon im Bereich des freien Kohlenoxids liegen. Die enorme Instabilität des Tetracarbonyl-trifluormethansulfonyl-eisenchlorids läßt sich also darauf zurückführen, daß praktisch keine Rückgebungen mehr vom Metall zum Kohlenstoff vorhanden sind und die Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung zu schwach ist. In Tab. 10 sind die sehr langwelligen CF_3^- und SO_2 -Valenzschwingungen derjenigen Verbindungen zusammengestellt, die aus der Reaktionsmischung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bzw. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ isoliert wurden. Ihre Zuordnung ist problematisch, da starke Kopplungen innerhalb der Moleküle auftreten.

Tab. 10: IR-Absorptionsfrequenzen (cm^{-1}) von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}$, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl} \cdot 2\text{THF}$, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl}$, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl} \cdot 2\text{THF}$ und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl}$ (fest in KBr).

Verbindung	$\nu(\text{C-S})$	$\nu_{\text{S}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ + $\nu(\text{CF}_3)$	$\nu(\text{C-O})$
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}$	—	1035m-st	1195sst	2108m,sch 2128st,sch 2135sst 2183m
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl} \cdot 2\text{THF}$	745ss	1001sst	1156st 1192sst	
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl}$	756s	1000sst	1160st 1207sst	
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl} \cdot 2\text{THF}$	724s	975sst	1154st 1192sst	
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl}$	—	1037sst	1167st 1185sst	

VI. Elektronenspektren.

1. Elektronenspektren der Verbindungen $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl} \cdot 2\text{THF}$ und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl} \cdot 2\text{THF}$.

Im Reflexionsspektrum des $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl} \cdot 2\text{THF}$ treten bei 7140 und 11900 cm^{-1} zwei Banden relativ geringer und bei $\sim 27000 \text{ cm}^{-1}$ eine Bande sehr großer Intensität auf. Führt man mit dem gleichen Komplex eine Extinktionsmessung in THF durch, so sind die Maxima alle kurzwellig verschoben, außerdem spaltet die Bande bei 11900 cm^{-1} in Lösung auf (12200 und 13700 cm^{-1}). Die Extinktionskoeffizienten sind alle klein und liegen in der Größenordnung von 4, während die schon erwähnte intensitätsstarke Bande, die in Lösung bei 27800 cm^{-1} erscheint, einen ϵ -Wert von 53 besitzt. Aus der Lage der Bandenmaxima und ihrer geringen Intensität geht hervor, daß das Ni-Atom im $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl} \cdot 2\text{THF}$ pseudooktaedrisch von 6 Liganden umgeben ist. Welchen Übergängen die einzelnen Banden zuzuordnen sind geht aus Tab. 11 hervor.

Tab. 11: Übergänge für die einzelnen Banden des $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Ni} \cdot 2\text{THF}$.

Bande in cm^{-1}	Übergang
7140 (gef.)	${}^3\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^3\text{T}_{2g}$
11900 (gef.)	${}^3\text{A}_{2g} \longrightarrow \text{a}{}^3\text{T}_{1g}$
20830 (ber.)	${}^3\text{A}_{2g} \longrightarrow \text{b}{}^3\text{T}_{1g}$

$\Delta = 7140 \text{ cm}^{-1}$
(aus ${}^3\text{F}$ bzw. ${}^3\text{P}$)

Bei Annahme einer quasioktaedrischen Symmetrie und einem mittleren Δ -Wert von 7140 cm^{-1} läßt sich aus dem B-Wert, der sich nach der Frequenzgleichung

$$B = \frac{2\nu_1^2 + \nu_2^2 - 3\nu_1 \nu_2}{15\nu_2 - 27\nu_1}$$

zu 750 cm^{-1} ergibt, auch die dritte Bande berechnen, die dem ${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1g}$ -Übergang entspricht (siehe Tab.11). Diese ist nämlich von der intensiven charge-transfer-Bande bei $\sim 27800 \text{ cm}^{-1}$ verdeckt. Einschränkend muß gesagt werden, daß es sich hierbei nur um einen Mittelwert der drei verschiedenen Liganden CF_3SO_2 , Cl und THF handelt.

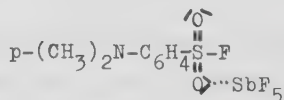
Ganz analoge Verhältnisse liegen beim $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl}\cdot 2\text{THF}$ vor, auch hier muß eine pseudooktaedrische Konfiguration der Liganden CF_3SO_2 , Cl und THF um das Fe-Atom angenommen werden. Dies geht aus der Lage und der geringen Intensität der für ein "high-spin" d^6 -System erwarteten einen Bande hervor, die bei 9430 cm^{-1} liegt und einem Quintett-Quintett-Übergang, ${}^5T_{2g} \longrightarrow {}^5E_g$ entspricht ($\Delta=9430 \text{ cm}^{-1}$).

2. Elektronenspektren von Derivaten der p-Dimethylamino-benzolsulfonsäure.

Während das Spektrum des p-Dimethylamino-benzolsulfonylfluorids im wesentlichen drei relativ intensitätsschwache Banden bei 14085 cm^{-1} , 18348 bzw. 19531 cm^{-1} und 25381 cm^{-1} (siehe auch Tab. 12) zeigt, erscheint in dem

des entsprechenden Chlorids nur ein kurzwelliges Maximum bei 24509 cm^{-1} mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon=74\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$.

Wegen der Instabilität des $[\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2][\text{SbF}_6]$ wurde das Elektronenspektrum innerhalb dreier verschiedener Zeiträume aufgenommen. Tatsächlich konnte das beste Spektrum unmittelbar nach der Einwaage erhalten werden (Lösung in CH_3NO_2). Das für das Kation verantwortliche Maximum erscheint bei 21413 cm^{-1} . Die intensitätsschwächeren kurz- bzw. langwelligen Satelliten sind bereits auf eine geringfügige Umwandlung der genannten Verbindung, vermutlich in den Donor-Acceptor-Komplex,

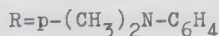


zurückzuführen. Auffallenderweise ist nun zwischen den Spektren des $[\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2][\text{SbF}_6]$ und des $\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{F}$ eine weitgehende Ähnlichkeit zu beobachten, was immerhin für den Donor-Acceptor-Komplex spricht. Daß die mittlere Bande tatsächlich dem Kation zuzuordnen ist geht auch daraus hervor, daß ihre Intensität zugunsten der beiden Satelliten nach ca. 5 Min. stark abnimmt. Nach einer halben Stde. erscheint diese schließlich nurmehr als schwache Schulter. Bemerkenswerterweise zeigen die Spektren der noch viel instabileren Salze $[\text{RSO}_2][\text{AsF}_5]$ und $[\text{RSO}_2][\text{PF}_6]$ ($\text{R}=\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$)

nur die vorher erwähnten, in diesem Falle äußerst intensitätsstarken Satelliten bei ca. 14200 bzw. 24500 cm^{-1} .
Vergleicht man schließlich das Spektrum des p-Dimethylamino-benzolsulfonylchlorids mit dem des $[\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2][\text{SbF}_6]$, so läßt sich feststellen, daß das Kation erwartungsgemäß ein langwelligeres Maximum besitzt als das Chlorid. Die Farbvertiefung weist eindeutig auf eine chinoide Struktur des Kations hin.



Tab. 12: Elektronenspektren (cm^{-1}) von Derivaten der p-Dimethylamino-benzolsulfonsäure in Extinktion ($1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Lsg. in CH_3NO_2).



RSO_2F	RSO_2Cl	$[\text{RSO}_2][\text{SbF}_6]$	$[\text{RSO}_2][\text{AsF}_6]$	$[\text{RSO}_2][\text{PF}_6]$
14085($\epsilon=1,4$) 18348($\epsilon=5,8$) 19531($\epsilon=6,0$) 25381($\epsilon=6,4$)	24509($\epsilon=74$)	sofort vermes.: 16666($\epsilon=5,9$) 21413($\epsilon=58,5$) 25641($\epsilon=31,7$) nach 5 Min. vermessen: 16666($\epsilon=12,1$) 21413($\epsilon=24,3$) 25510($\epsilon=33,4$) nach 30 Min. vermessen: 16666($\epsilon=43,0$) 21413(sch) 25510($\epsilon=71,0$)	14084($\epsilon=116$) 24272($\epsilon=180$)	14285($\epsilon=50$) 24510($\epsilon=229$)

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorbemerkungen.

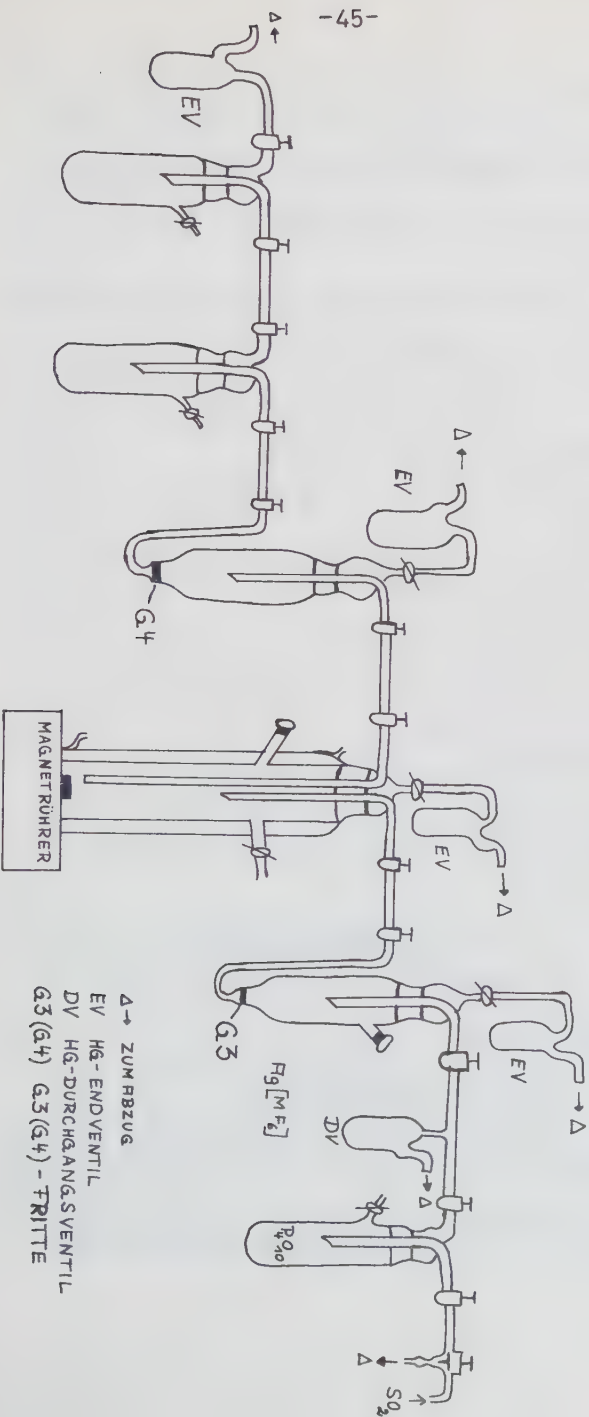
1. Arbeitsmethodik:

Die Umsetzungen der Carbonylmetallate mit Sulfonylhalogeniden bzw. Sulfonsäureanhydriden werden in Schlenkrohren mit aufgesetztem Tropftrichter durchgeführt. Für die Reaktionen der neutralen Carbonyle mit $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ sind je nach den Bedingungen Schlenkrohre bzw. Einschlußrohre erforderlich. Eine besondere Apparatur wird dagegen für die Umsetzung der Silberkomplexe mit Sulfonylhalogeniden in flüssigem SO_2 oder Nitromethan verwendet. Alle Versuche werden unter peinlichstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer sorgfältig gereinigten Stickstoffatmosphäre bzw. im Hochvakuum durchgeführt. Die Feinreinigung des Schutzgases erfolgt mit Hilfe einer CrSO_4 -Lösung, die Trocknung durch conc. H_2SO_4 , KOH und P_4O_{10} .

Beschreibung der Apparatur:

Den entsprechenden Silberkomplex löst man im rechten unteren Teil der Apparatur auf einer Fritte (G3) mit vorher durch P_4O_{10} getrocknetem SO_2 . Dann saugt man die SO_2 -Lösung des Silbersalzes in das intensivgekühlte Reaktionsgefäß (Mitte), in das man vorher das entsprechende Sulfonylhalogenid eingetragen hat und rührt die Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer durch. Im linken unteren Teil der Apparatur erfolgt die Reinigung der gebildeten

APPARATUR ZUR DARSTELLUNG VON SULFONYLIUM - KATIONEN



Reaktionsprodukte durch Filtrieren (G4) und Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. Als Kühlmittel für die Intensivkühlung verwendet man Methanol, das durch einen Kryostaten (Modell UK 80 der Firma Wobser, Lauda) gepumpt wird.

Um jeglichen - auch örtlichen - Überdruck zu vermeiden, sind alle durch Hähne abschließbaren Einzelteile der Apparatur mit Quecksilber- Überdruckventilen ausgestattet.

2. Darstellung der Ausgangsmaterialien.

Die Metallcarbonyle werden nach den bekannten Hochdrucksynthesen dargestellt. Die Reduktion zu den entspr. Carbonylmethylaten erfolgt in abs. THF mit 0,5%igem Natriumamalgam in einem Schütteltrichter.

p-Toluolsulfonylchlorid, ein technisches Abfallprodukt, wird durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt. p-Toluolsulfonylbromid ²⁷⁾ erhält man dagegen durch Oxydation von p-Thiokresol mit Brom in Eisessig. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther sind die Kristalle vor direktem Lichteinfall zu schützen.

p-Toluol- ¹⁸⁾ und Methansulfonsäureanhydrid ²⁰⁾ werden durch Entwässern der entspr. Sulfonsäuren mittels SOCl_2 dargestellt.

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ erhält man durch direkte Fluorierung von CCl_3SCl mit trockenem NaF in Tetramethylensulfon ¹³⁾ und anschließende Oxydation des CF_3SCl mit Chlorwasser im Einschlußrohr ¹⁴⁾.

27) Houben-Weyl, Meth. der org. Chemie Band 9, S. 586.

$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ ²¹⁾ gewinnt man aus $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ durch Verseifung mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Das dabei entstehende $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{Ba}$ wird mit conc. H_2SO_4 in die Sulfonsäure $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ überführt, die dann mit P_4O_{10} zum Anhydrid $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ entwässert wird.

FSO_2Cl ¹⁷⁾ läßt sich durch Umsetzung von trockenem NH_4F mit SO_2Cl_2 (Molverh. 1:1) darstellen.

p-Dimethylamino-benzolsulfonylchlorid ⁷⁾ erhält man aus dem Natriumsalz der entspr. Sulfonsäure ²⁸⁾ mit PCl_5 in CH_2Cl_2 . Die Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol.

Die käuflichen Silberkomplexe $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$, $\text{Ag}[\text{AsF}_6]$, $\text{Ag}[\text{PF}_6]$ und $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ werden 1 Stde. i. Hochvak. getrocknet, um eventuell vorhandene geringe Mengen HF zu entfernen.

Sämtliche verwendeten Lösungsmittel werden sorgfältig absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Besonders das THF muß einer speziellen Reinigung unterzogen werden, da es stets Peroxide enthält. Zu diesem Zwecke wird es mehrere Male mit frischem Natriumdraht unter Rückflußkühlung erhitzt.

3. Bemerkungen zu den Analysen.

Zur Bestimmung der Metalle, von Schwefel, Fluor und Chlor werden die Substanzen entweder nach B.Wurtzschmitt ²⁹⁾ mit Na_2O_2 und Äthylenglykol in der Parrbombe aufgeschlossen oder in saurer Lösung mit H_2O_2 oxydiert.

Mangan, Magnesium, Eisen, Kobalt und Nickel werden mit

28) Houben-Weyl, Meth. der org. Chemie Band 9, S. 465.

29) Chemiker-Ztg. 74, Nr.27 (1950).

Komplexon (Titriplex III, Merck) nach G. Schwarzenbach³⁰⁾ maßanalytisch bestimmt. Chrom, Arsen und Antimon dagegen jodometrisch mit $\frac{n}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert.

Molybdän und Wolfram werden gravimetrisch als MoO_3 bzw. WO_3 , Rhenium als Nitronperrhenat³¹⁾ ausgewogen.

Zur Vanadin-Analyse reduziert man Vanadin(V) mit SO_2 zu Vanadin(IV), verkocht den Überschuß an SO_2 unter Durchleiten von CO_2 und titriert anschließend mit $\frac{n}{10}$ KMnO_4 . Schwefel wird als BaSO_4 gefällt und ausgewogen.

Die Chlor-Analysen werden potentiometrisch mit $\frac{n}{10}$ AgNO_3 durchgeführt.

Die Fluor-Bestimmung erfolgt nach F.Seel in einer speziellen Apparatur³²⁾.

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff werden durch Elementaranalyse bestimmt.

4. Bemerkungen zu den Messungen.

Molekulargewichtsbestimmungen werden nach der osmometrischen Methode durchgeführt (Gerät: 301 A Vapor Pressure Osmometer der Firma Hewlett-Packard).

Zur Aufnahme der IR-Spektren dient ein Beckman IR7-Doppelstrahl-Spektralphotometer mit NaCl und CsJ Austauschoptik. Die Proben werden in fester Form als KBr-Preßlinge oder in Lösung vermessen.

Die UV- und Elektronenspektren werden mit einem Beckman DK-2A-Gerät in Lösung oder in Reflexion aufgenommen.

30) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, E.Merck AG Darmstadt.

31) W.Gulmann u. A.Voigt, Z.anorg.allg.Chem. 193, 311 (1930).

32) Angew.Chem. 76, 532 (1964).

Die Leitfähigkeiten werden mit einem Konduktoskop der Firma Lautenschlager München ermittelt.

Die magnetischen Messungen werden nach Gouy ³³⁾ durchgeführt.

I. Das Verhalten von Organo-sulfonylhalogeniden gegenüber Lewis-Säuren.

1. Reaktionen von p-Toluolsulfonylhalogeniden mit

$\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ und $\text{Ag}[\text{BF}_4]$.

a) Umsetzung von p-Toluolsulfonylbromid mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$.

Zu 1,57 g (6,69 mMol) $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Br}$ gibt man eine Lösung von 2,3 g (6,69 mMol) $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ in 100 ml flüss. SO_2 und läßt die Reaktionsmischung ca. 1 Stde. unter Rühren bei -60 bis -70° reagieren. Nach dem Filtrieren (G4) des abgeschiedenen AgBr zieht man das Lösungsmittel bei -70° i. Hochvak. ab und erhält als Rückstand ein öliges Produkt, das sich als Gemisch von p-Toluolsulfonylfluorid und SbF_5 erweist.

b) Umsetzung von p-Toluolsulfonylchlorid mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$.

Läßt man in 100 ml Nitromethan 5,7 g (29 mMol) $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ und 5,5 g (29 mMol) $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ bei 20° mehrere Stden. reagieren, so erhält man nach dem Filtrieren (G4) des AgCl ein lockeres Addukt von p-Toluolsulfonylfluorid und BF_3 , das schon beim Überleiten von trockenem Stickstoff BF_3 abgibt, bis schließlich reines $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{F}$ vom Smp. 43° zurückbleibt.

$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{F}$ (174,2) ber. F 10,92 gef. F 10,25

33) W.Klemm, Magnetochemie, Leipzig 1936.

c) p-Toluolsulfonylfluorid: 3,5 g (18,3 mMol) p-Toluolsulfonylchlorid werden mit der 2-3 fachen Menge TlF 3-4 Std. bei 60-80° in 50 ml Nitromethan gerührt. Nach dem Erkalten wird filtriert (G4) und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Das zurückbleibende p-Toluolsulfonylfluorid schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 43°.

$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{F}$ (174,2)

Ber. C 48,28 H 4,02 F 10,92

Gef. C 48,24 H 4,26 F 10,41

2. Umsetzungen von p-Dimethylamino-benzolsulfonylchlorid mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$, $\text{Ag}[\text{AsF}_6]$ und $\text{Ag}[\text{PF}_6]$.

Die Verbindungen werden nach folgender allgemeiner Vorschrift dargestellt:

Zur Lösung des p-Dimethylamino-benzolsulfonylchlorids in 150 ml flüss. SO_2 gibt man die äquimolare Menge des entspr. Silbersalzes und rührt bei -20 bis -30° so lange, bis sich die Farbe der Lösung nicht mehr ändert. Danach filtriert man vom abgeschiedenen AgCl über G4 und entfernt das Lösungsmittel bei -30° i. Hochvak.

a) p-Dimethylamino-benzolsulfonylium-hexafluoroantimonat(V).

Einwaage: 5,71 g (16,6 mMol) $\cdot \text{Ag}[\text{SbF}_6]$

3,65 g (16,6 mMol) $\text{p-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$

Reaktionszeit: 2Std.

Reaktionstemperatur: -25°



Ber. C 22,86 H 2,40 N 3,33 S 7,63 Sb 28,99

Gef. C 21,91 H 2,93 N 3,29 S 7,51 Sb 29,33

Leitfähigkeit in CH_3NO_2 : 5 mg in 20,06 ml

$$\kappa = 1684 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\mu = 74,64 \text{ cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \Omega^{-1}$$

b) p-Dimethylamino-benzolsulfonylium-hexafluoroarsenat(V).

Einwaage: 3,4 g (11,45 mMol) $\text{Ag}[\text{AsF}_6]$

1,8 g (8,19 mMol) $\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$

Bei dieser Reaktion kann mit einem Überschuß an $\text{Ag}[\text{AsF}_6]$ gearbeitet werden, da sich dieses sehr schlecht in flüss. SO_2 löst.

Reaktionszeit: 72 Stdn.

Reaktionstemperatur: -20°



Ber. S 8,57 As 20,08

Gef. S 9,09 As 19,31

Leitfähigkeit in CH_3NO_2 : 13 mg in 20,06 ml

$$\kappa = 574 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\mu = 8,26 \text{ cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \Omega^{-1}$$

c) p-Dimethylamino-benzolsulfonylium-hexafluorophosphat(V).

Einwaage: 2,06 g (8,15 mMol) $\text{Ag}[\text{PF}_6]$

1,79 g (8,15 mMol) $\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$

Reaktionszeit: 5 Stdn.

Reaktionstemperatur: -20° ; $[\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2][\text{PF}_6]$ (329,2)

Ber. C 29,18 H 3,04

Gef. C 26,46 H 3,40

Leitfähigkeit in CH_3NO_2 : 7,45 mg in 20,06 ml

$$\nu = 887 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\mu = 10,58 \text{ cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \Omega^{-1}$$

d) p-Dimethylamino-benzolsulfonylfluorid: 3,5 g (15,95 mMol) $\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ werden mit der 5 fachen Menge TlF in 50 ml CH_3NO_2 mehrere Stdn. bei 40° gerührt. Nach dem Filtrieren (G4) entfernt man das Lösungsmittel i. Hochvak., nimmt den Rückstand mit Äther auf und fällt das $\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{F}$ mit Petroläther aus. Smp. 100° nach mehrmaligem Umfällen.

$\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{F}$ (203,23)

Ber. C 47,29 H 4,93 N 6,89

Gef. C 47,78 H 5,40 N 6,46

II. Das Verhalten von Sulfonylchloriden gegenüber verschiedenen Lewis-Basen.

1. Pentacarbonyl-trifluormethansulfonyl-mangan: Zu einer Lösung von 1,12 g (5,13 mMol) $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ in 100 ml THF tropft man bei -60° eine solche von 864 mg (5,13 mMol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ in 50 ml THF. Nach 2 Std. wird filtriert (G4) und das THF i. Vak. abgezogen. Nach dem Aufnehmen des Rückstandes mit Äther wird die Lösung abgekühlt und nochmals filtriert (G4). Man entfernt den Äther i. Vak. und kann die Verbindung noch durch Waschen mit Wasser reinigen. Das tief orangegelbe, luftbeständige, in praktisch allen organischen Mitteln lösliche $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ schmilzt zwischen 80 und 83° und zersetzt sich oberhalb von 120° .
Ausbeute: 30-40%.

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ (328,05)

Ber. C 21,95 F 17,38 S 9,75 Mn 16,78

Gef. C 21,70 F 16,69 S 9,58 Mn 16,78

2. Umsetzung von FSO_2Cl mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$: 950 mg (4,36 mmol) $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ werden mit einem Überschuß von FSO_2Cl bei -60° in THF umgesetzt. Dabei erhält man durch den starken induktiven Effekt des F-Atoms nicht die Sulfonylverbindung $\text{FSO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$, sondern in 100%iger Ausbeute sehr reines $\text{ClMn}(\text{CO})_5$.

$\text{ClMn}(\text{CO})_5$ (230,4)

Ber. C 26,06 Cl 15,38

Gef. C 26,05 Cl 15,33

3. Pentacarbonyl-trifluormethansulfonyl-rhenium: 2 g (3,26 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ werden mit Natriumamalgam in 100 ml THF reduziert. Nach dem Filtrieren (G4) kondensiert man auf diese Lösung bei -80° 3 g (17,8 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, wobei sich nach einiger Zeit ein farbloser Niederschlag von NaCl , $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Na}$ und $\text{ClRe}(\text{CO})_5$ abscheidet. Man erwärmt vorsichtig auf Raumtemperatur und entfernt das THF i. Hochvak. Der Rückstand wird mit Äther aufgenommen und möglichst kalt filtriert (G4). Diesen Vorgang wiederholt man solange, bis alle Nebenprodukte entfernt sind. Schließlich engt man die ätherische Lösung ein und versetzt langsam mit n-Heptan, bis alles $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Re}(\text{CO})_5$ ausgefallen ist. Die cremefarbenen Kristalle werden filtriert (G3) und i. Hochvak. getrocknet. Ausbeute 10-15%. Die Verbindung schmilzt bei 65° und zersetzt sich

oberhalb dieser Temperatur. In polaren organischen Solventien löst sie sich leicht, von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit wird sie angegriffen.

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Re}(\text{CO})_5$ (459,32)

Ber. C 15,70 Re 40,60 S 6,97

Gef. C 15,86 Re 41,05 S 6,63

4. Triphenylphosphin-tricarbonyl-trifluormethansulfonyl-
kobalt: Auf eine Lösung von 2 g (4,67 mMol) $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$ ($\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5$) in 40 ml THF kondensiert man bei -80° ca. 3 g (17,8 mMol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$. Dabei färbt sich die gelbe Lösung sofort braun. Man entfernt das THF bei -60° i. Hochvak., versetzt mit Äther und filtriert (G4) bei -20° das abgeschiedene CoCl_2 ab. Diesen Vorgang wiederholt man bis alles CoCl_2 entfernt ist. Nach dem Abziehen des Äthers erhält man als Rückstand das braunrote

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in einer Ausbeute von 20%. Es löst sich in allen organischen Mitteln und ist in Wasser unlöslich. Schon oberhalb 20° tritt langsam Zersetzung ein.

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (538,32)

Ber. C 49,07 H 2,75 Co 10,96 S 5,95

Gef. C 49,01 H 2,87 Co 10,73 S 6,18

Mol.-Gew. 547 (osmometrisch in CHCl_3)

III. Das Verhalten von p-Toluolsulfonsäureanhydrid gegen-
über verschiedenen Lewis-Basen.

Die Verbindungen werden nach folgender allgemeiner Vorschrift dargestellt:

Zur Lösung der betreffenden Lewis-Base in THF läßt man bei -80° einen etwa 2 fachen Überschuß von p-Toluolsulfonsäureanhydrid in THF gelöst tropfen. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird filtriert (G4), das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und durch Äther oder Petroläther ersetzt. Nun wird nochmals filtriert (G3), der Rückstand mehrmals mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die Sulfonylverbindungen sind im Gegensatz zum Anhydrid in Äther unlöslich.

1. Pentacarbonyl-p-toluolsulfonyl-mangan:

Einwaage: 1,0 g (4,58 mMol) $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$

3,0 g (9,20 mMol) $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{O}$

Ausbeute: 70%

$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ (350,2)

Ber. C 41,16 H 2,01 S 9,16 Mn 15,68

Gef. C 41,47 H 2,49 S 9,46 Mn 15,73

Mol.-Gew.: : 340 (osmometrisch in CHCl_3)

2. Triphenylphosphin-tricarbonyl-p-toluolsulfonyl-kobalt:

Einwaage: 1,1 g (2,57 mMol) $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$

1,6 g (4,91 mMol) $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{O}$

Ausbeute: 60%

$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (560,43)

Ber. C 60,01 H 3,95 S 5,74 Co 10,51

Gef. C 59,97 H 4,03 S 5,66 Co 10,25

3. π -Cyclopentadienyl-dicarbonyl-p-toluolsulfonyl-eisen:

Einwaage: 715 mg (3,57 mMol) $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$

2,00 g (6,13 mMol) $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{O}$

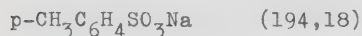
Ausbeute: 55%



Ber. C 50,60 H 3,61 S 9,65 Fe 16,84

Gef. C 49,29 H 4,35 S 9,38 Fe 16,32

4. Das bei den Reaktionen 1-3 anfallende, in THF unlösliche $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ wird abfiltriert, aus Wasser und THF umgefällt und i. Hochvak. getrocknet.



Ber. C 43,29 H 3,63

Gef. C 42,88 H 4,16

IV. Das Verhalten von perfluorierten Sulfonylchloriden gegenüber neutralen Metallcarbonylen.

1. Umsetzungen von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ und FSO_2Cl mit Fe(CO)_5 und Ni(CO)_4 .

a) Bis(tetrahydrofuran)-trifluormethansulfonyl-eisenchlorid: Zu einer Lösung von 2,85 g (14,55 mmol) Fe(CO)_5 in 50 ml THF gibt man bei -80° ca. 5,25 g (31,18 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ und erwärmt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur. Dabei setzt eine heftige Reaktion unter CO-Abgabe ein, die nach ca. 2 Stdn. beendet ist. Nun wird das überschüssige $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ i. Vak. entfernt und die THF-Lösung nach dem Einengen auf ca. 10 ml mit Petroläther unter Kühlung versetzt. Dabei scheidet sich eine gelbe Verbindung ab, die, nach dem Filtrieren (G3), i. Hochvak. getrocknet wird. Sie löst sich gut in THF, mäßig in Äther und ist unlöslich in Petroläther; an der Luft und im Wasser tritt sofort Zersetzung ein. Das paramagnetische

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl}\cdot 2\text{THF}$ schmilzt bei 140° und zeigt in THF und CHCl_3 praktisch keine Leitfähigkeit.

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl}\cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (368,57)

Ber. C 29,31 H 4,34 Fe 15,21 S 8,69 Cl 9,65

Gef. C 28,25 H 4,21 Fe 14,93 S 8,83 Cl 10,15

Magnetische Messung nach Gouy bei 22° :

$$\chi_g = 27,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\mu_{\text{eff.}} = 4,86 \text{ BM}$$

b) Tetracarbonyl-trifluormethansulfonyl-eisenchlorid:

Eine Lösung von 2,1 g (10,72 mMol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 25 ml n-Heptan wird mit ca. 3,75 g (22,25 mMol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ bei -80° versetzt. Man erwärmt bis Gasentwicklung eintritt und hält dann die Temperatur zwischen -20 und -30° , wobei eine tiefbraune Verbindung ausfällt. Nach ca. 2 Stdn. entfernt man das n-Heptan i. Hochvak. bei -30° und erhält als Rückstand das sehr temperaturempfindliche

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}$, das sich in THF sofort zersetzt und in $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl}\cdot 2\text{THF}$ übergeht. An der Luft erfolgt ebenfalls Zersetzung unter Aufhellung der Farbe.

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}$ (336,41)

Ber. Fe 16,60 Cl 10,55

Gef. Fe 16,33 Cl 10,91

c) Trifluormethansulfonyl-eisenchlorid: Läßt man das

unter b) erhaltene $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}$ einige Zeit bei Raumtemperatur stehen oder erwärmt man es kurzzeitig auf etwa 60° , so geht es unter CO-Abgabe in das solvatfreie

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl}$ über. Die ockerfarbene Verbindung löst sich in THF und Äther, an der Luft und im Wasser tritt Zersetzung ein. In THF erweist sich die Verbindung als Nichtelektrolyt.

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl}$ (224,37)

Ber. C 5,35 Fe 24,89 S 14,25 Cl 15,81

Gef. C 5,25 Fe 24,61 S 14,41 Cl 15,98

Magnetische Messung nach Gouy bei 22°:

$$\chi_g = 31,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot 10^{-6}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 4,74 \text{ BM}$$

d) Bis(tetrahydrofuran)-trifluormethansulfonyl-magnesiumchlorid: Zu 4,95 g (27,2 mMol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in 100 ml Äther tropft man bei 0° eine Suspension von 9,6 g (27,2 mMol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl} \cdot 2\text{THF}$ in 100 ml Äther. Hat sich die anfangs sehr heftige Reaktion etwas beruhigt, kann die Zugabe von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl} \cdot 2\text{THF}$ beschleunigt werden. Die Ätherlösung färbt sich hellbraun, während sich ein dunkler Niederschlag absetzt. Man filtriert (G4) und versetzt nach dem Einengen des Äthers mit n-Heptan. Es fällt eine hellbraune Verbindung aus, die nach dem Filtrieren (G3) mit n-Heptan gewaschen wird. Aus dem Filtrat lassen sich große Mengen Diphenyl isolieren. Bei der hellbraunen Verbindung handelt es sich um das $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{MgCl} \cdot 2\text{THF}$, das noch mit Eisenverbindungen verunreinigt ist, die jedoch nicht ganz abgetrennt werden können.

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{MgCl} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (337,03)

Ber. Mg 7,22 Gef. Mg 6,41

Die Analyse des Diphenyl ergab:

$C_{12}H_{10}$ (154,2)

Ber. C 93,50 H 6,50

Gef. C 93,70 H 7,16

e) FeFCl $\cdot$ 2THF: Die Substanz wird nach Vorschrift a) dargestellt.

Einwaage: 1,42 g (7,26 mMol) Fe(CO) $_5$

2,9 g (24,57 mMol) FSO $_2$ Cl

FeFCl $\cdot$ 2C $_4$ H $_8$ O (254,4)

Ber. H 6,28 Fe 21,95 Cl 13,95

Gef. H 6,44 Fe 21,60 Cl 14,22

Die Verbindung zeigt in THF keine Leitfähigkeit.

f) Bis(tetrahydrofuran)-trifluormethansulfonyl-nickelchlorid: Die Verbindung wird nach Vorschrift a) dargestellt. Man erhält hellgelbe Kristalle, die in THF gut, in Äther mäßig und in Petroläther unlöslich sind. In Wasser und an der Luft tritt schnell Zersetzung ein. In THF und CHCl $_3$ erweist sich der Nickelkomplex als Nicht-elektrolyt.

CF $_3$ SO $_2$ NiCl $\cdot$ 2 C $_4$ H $_8$ O (371,43)

Ber. C 29,11 H 4,31 Ni 15,81 S 8,62 Cl 9,56

Gef. C 29,85 H 4,33 Ni 16,05 S 8,87 Cl 9,93

Magnetische Messung nach Gouy bei 22 $^{\circ}$:

$$\chi_g = 10,05 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2,99 \text{ BM}$$

g) Trifluormethansulfonyl-nickelchlorid: Zu einer Lösung von 2,65 g (15,52 mMol) Ni(CO) $_4$ in 50 ml n-Heptan

gibt man bei -80° 4,5 g (26,7 mMol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ und erwärmt langsam auf Raumtemperatur. Es scheidet sich eine cremefarbene Verbindung ab. Nach 12 Std. wird das n-Heptan i. Vak. entfernt. Der Rückstand kann noch mit n-Heptan gewaschen werden. Die Verbindung erweist sich als luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zeigt in THF keine Leitfähigkeit.

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl}$ (227,23)

Ber. C 5,30 Ni 25,93 S 14,12 Cl 15,67

Gef. C 5,70 Ni 25,68 S 14,33 Cl 15,96

Magnetische Messung nach Gouy bei 22° :

$$\chi_g = 15,48 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83 \text{ BM}$$

2. Umsetzung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ mit den neutralen Metallcarbonylen $\text{V}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$.

Die Verbindungen werden nach folgender allgemeiner Vorschrift dargestellt:

Man füllt das betreffende Metallcarbonyl in ein Einschlußrohr, kondensiert einen Überschuß an $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ auf und läßt 12 Std. bei 120° reagieren. Danach entfernt man i. Hochvak. das überschüssige $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ und nicht umgesetztes Carbonyl bei etwa 60° .

a) Trifluormethansulfonyl-vanadinchlorid:

Einwaage: 0,5 g (2,28 mMol) $\text{V}(\text{CO})_6$

3 ml $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{VCl}$ (219,46)

Ber. C 5,47 S 14,58 V 23,21 Cl 16,15

Gef. C 5,19 S 14,73 V 22,93 Cl 16,06

Magnetische Messung nach Gouy bei 22°:

$$\chi_g = 10,37 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\mu_{\text{eff.}} = 2,33 \text{ BM}$$

b) Trifluormethansulfonyl-chromchlorid:

Einwaage: 2 g (9,1 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$

4 ml $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CrCl}$ (220,52)

Ber. C 5,44 S 14,52 Cr 23,58 Cl 16,08

Gef. C 4,91 S 14,38 Cr 23,44 Cl 16,15

Magnetische Messung nach Gouy bei 22°:

$$\chi_g = 22,91 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\mu_{\text{eff.}} = 3,47 \text{ BM}$$

c) Trifluormethansulfonyl-molybdänchlorid:

Einwaage: 1 g (3,81 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$

2 ml $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{MoCl}$ (264,46)

Ber. C 4,53 S 12,09 Mo 36,24 Cl 13,40

Gef. C 4,02 S 12,27 Mo 36,53 Cl 13,52

Magnetische Messung nach Gouy bei 22°:

$$\chi_g = 4,02 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\mu_{\text{eff.}} = 1,61 \text{ BM}$$

d) Trifluormethansulfonyl-wolframchlorid:

Einwaage: 1 g (2,83 mMol) $\text{W}(\text{CO})_6$

2 ml $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{WCl}$ (352,37)

Ber. C 3,41 S 11,01 W 52,11 Cl 10,06

Gef. C 3,37 S 11,22 W 52,46 Cl 10,18

Magnetische Messung nach Gouy bei 22°:

$$\chi_g = 3,16 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 1,53 \text{ BM}$$

e) Tetracarbonyl-trifluormethansulfonyl-wolframchlorid:

Führt man die unter d) beschriebene Reaktion bei Raumtemperatur durch und sublimiert man das überschüssige W(CO)_6 vorsichtig bei 25-30° ab, so kann nach 90 tägiger Reaktionszeit in etwa 2%iger Ausbeute das $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{W(CO)}_4\text{Cl}$ isoliert werden.

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{W(CO)}_4\text{Cl}$ (464,41)

Ber. C 12,94 Gef. C 12,98

3. Umsetzungen von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ mit den neutralen zweier-nigen Metallcarbonylen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$:

a) Bis(tetrahydrofuran)-trifluormethansulfonyl-kobalt:

Auf eine Lösung von 1,5 g (8,77 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 50 ml THF kondensiert man 3,75 g (22,25 mMol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$. Nach beendeter Gasentwicklung entfernt man das THF i. Vak. und ersetzt es durch Äther. Man filtriert (G4), zieht den Äther ab und erhält als Rückstand das blaugraue $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CoCl} \cdot 2\text{THF}$.

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CoCl} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (371,65)

Ber. C 29,03 H 4,30 S 8,62 Co 15,85 Cl 9,56

Gef. C 28,23 H 3,89 S 8,73 Co 15,65 Cl 9,14

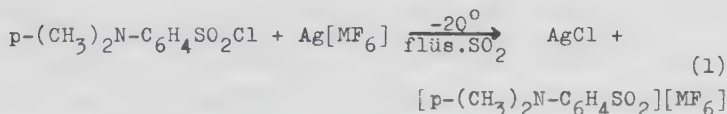
Magnetische Messung nach Gouy bei 22°:

$$\chi_g = 18,01 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} ; \mu_{\text{eff}} = 3,98 \text{ BM}$$

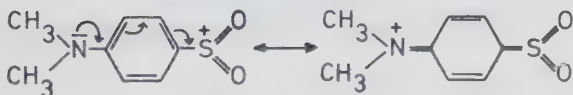
ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit präparativen Untersuchungen über das Verhalten von reinen und organosubstituierten Sulfonsäure-halogeniden bzw. -anhydriden gegenüber Lewis-Säuren und Lewis-Basen sowie neutralen Metallcarbonylen.

So wird im ersten Abschnitt gezeigt, daß sich Organosulfonylium-Kationen selbst durch die starke Lewis-Säure SbF_5 nur dann stabilisieren lassen, wenn der Schwefel, unter Beteiligung von chinoiden Grenzformen, seine positive Ladung auf das ganze System verteilen kann, wie dies z.B. beim p-Dimethylamino-benzolsulfonylium-Kation der Fall ist,



(M = Sb, As, P)

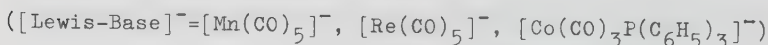
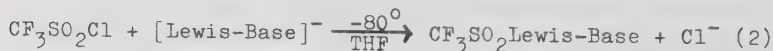


dessen ionogene Struktur sich aus Leitfähigkeitsmessungen ergibt.

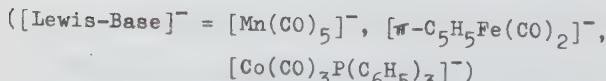
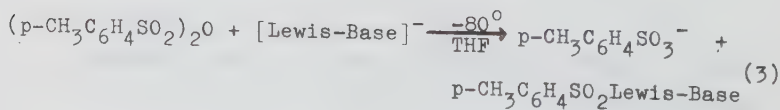
Im zweiten Teil der Arbeit werden neue Methoden zur Darstellung metallorganischer Sulfonylkomplexe beschrieben.

So lassen sich durch Umsetzung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$,

$[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ und $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^-$ bei -80° in THF die unpolaren, diamagnetischen und monomeren Trifluormethan-sulfonyl-Metallkomplexe, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Re}(\text{CO})_5$, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, isolieren:

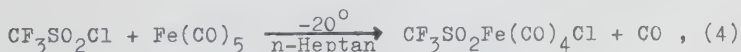


Infolge der elektronenziehenden Wirkung der Organosulfonyl-Reste bilden sich in einer Nebenreaktion stets die entspr. Chlormetallcarbonyle. Bezeichnenderweise reagiert FSO_2Cl , welches an Stelle der CF_3 -Gruppe das noch elektro-negativere Fluor enthält, mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ quantitativ zu $\text{ClMn}(\text{CO})_5$. Wider Erwarten läßt sich indessen (Gl.2) nicht auf das p-Toluolsulfonylchlorid übertragen, da hierbei, außer den entspr. p-Toluolsulfonyl-metallverbindungen, eine ganze Reihe von Nebenprodukten entsteht, die in kei-nem Falle abgetrennt werden können. Bei der Umsetzung von p-Toluolsulfonsäureanhydrid, $(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{O}$, mit metall-organischen Lewis-Basen erhält man jedoch nach einem neuen Verfahren, gemäß



die monomeren, diamagnetischen und kovalenten Verbindungen $\text{RSO}_2\text{Mn(CO)}_5$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe(CO)}_2\text{SO}_2\text{R}$ und $\text{RSO}_2\text{Co(CO)}_3\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{R=p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$). Diese "Anhydrid-Methode" kann indessen nicht auf andere metallorganische Lewis-Basen bzw. Sulfonsäureanhydride ausgedehnt werden, da hier stets Oxydation der betreffenden Carbonylmetallate zu den entspr. neutralen Metallcarbonylen erfolgt.

Schließlich wird das Verhalten von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ gegenüber neutralen Metallcarbonylen untersucht. Während in polaren Mitteln, wie THF, mit Fe(CO)_5 , $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Ni(CO)_4 die mit 2 Mol THF kristallisierenden, luftempfindlichen, paramagnetischen Bis(tetrahydrofuran)-trifluormethansulfonylmetallchloride, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{MCl} \cdot 2\text{THF}$, (M=Fe, Co, Ni) entstehen, bilden sich in unpolaren Solventien, wie n-Heptan, oder ganz ohne Lösungsmittel, mit V(CO)_6 , Cr(CO)_6 , Mo(CO)_6 , W(CO)_6 , Fe(CO)_5 und Ni(CO)_4 die solvatreien Trifluormethansulfonylmetallchloride, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{MCl}$, ($\text{M=V, Cr, Mo, W, Fe, Ni}$). Es besteht kein Zweifel, daß sämtliche Reaktionen, wie im Falle des Fe(CO)_5 gezeigt werden konnte, über eine kohlenoxidhaltige Zwischenstufe verlaufen,



die bei höheren Temperaturen quantitativ CO eliminiert. Die Strukturen und die Bindungsverhältnisse sämtlicher neudargestellter Verbindungen werden insbesondere an Hand ihrer IR- und Elektronenspektren sowie, wenn möglich, durch Molekulargewichtsbestimmungen und magnetische Messungen gestützt.

L e b e n s l a u f

Helmut W e b e r

geboren am 23. März 1941 in Lichtenfels

als Sohn des Pfarrers Baptist Weber

und seiner Ehefrau Emma, geb. Bock.

Seit 27. Juli 1966 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1947 - 1949 Volksschule in Lichtenfels

1949 - 1951 Volksschule in Schney bei Lichtenfels

1951 - 1960 Oberrealschule in Lichtenfels,

Reifezeugnis dieser Schule

vom 13. Juli 1960.

Seit dem Wintersemester 1960/61 Studium der Chemie an
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 2. Dezember 1963

Diplomchemiker-Hauptexamen am 3. November 1966

Diplomarbeit von Dezember 1965 - November 1966:

"Zur Kenntnis der Reaktionsweisen von Organosulfonyl-
halogeniden und Trifluormethansulfonylchlorid mit
Lewis-Basen und Lewis-Säuren."

Seit September 1966 als wissenschaftliche Hilfskraft
am Institut für Anorganische Chemie II der Universität
Erlangen-Nürnberg.

BAMBERGER FOTODRUCK · RUDOLF RODENBUSCH
8800 BAMBERG · Markusplatz 22 · Telefon: 0951/26794